

Инж. Н. Я. ХЛОПИН

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ
НЕКОМПЕНСАЦИОННОЕ
ТИТРОВАНИЕ
В
ЗАВОДСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

ПОСОБИЕ ДЛЯ ЛАБОРАНТОВ
ЗАВОДСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ



1937

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
СВЕРДЛОВСК — МОСКВА

Ответ. редактор И. Г. Рысе

Техн. редактор П. З. Алексеев

Сдано в производство 13/IX 1937 г.

Подписано к печати 21/XI 1937 г.

Формат бумаги 60×92/16. 5 печ. л.

Знаков в печ. л. 48776.

Уполн. Свердловбллит № В — 8004

Свердл. отд. ОНТИ; № 278

Тираж 2500.

Свердловск, тип. газ.-журн. издательства Свердловск. Обкома ВКП(б)
«Уральский рабочий». Ул. Ленина, 47. Зак. № 11155

ПРЕДИСЛОВИЕ

Работая над вопросом практического приложения потенциометрического титрования в техническом анализе, автор стремился разрешить эту задачу применительно к условиям производственной лаборатории. С этой целью им были изучены некомпенсационные методы, как наиболее удобные для массовой работы, при чем в отношении оборудования для производства подобного рода работ использована аппаратура из приборов отечественного происхождения. Таким путем была разрешена проблема быстрых способов анализа для тех случаев, когда обычные методы химического анализа не давали удовлетворительных результатов. Проработанные методы некомпенсационного потенциометрического титрования получили с 1929 г. практическое применение в повседневной массовой работе в заводской лаборатории, дав вполне положительные результаты.

Желая поделиться своим опытом, автор систематизировал накопившийся материал в виде пособия для лаборантов заводских лабораторий, при чем счел необходимым снабдить его небольшим введением с изложением основных понятий и принципов потенциометрического титрования.

Учитывая трудность элементарного и в то же время краткого изложения этой части пособия, автор надеется, что предлагаемая вниманию заводских химиков работа послужит для них первой ступенью для дальнейшего и более углубленного изучения новейших физико-химических методов анализа, дав в то же время проверенный материал для непосредственного практического применения.

В проработке отдельных способов и их проверке в условиях заводского массового анализа в разное время принимали участие Л. Н. Солодова, К. И. Смердова, Е. Н. Кобелева и Ц. А. Пинская, своей тщательной и безупречной работой обеспечившие надежность разработанных методов.

Считаю необходимым выразить свою благодарность Пермскому филиалу Института по повышению квалификации хозяйственников и ИТР за помощь по оформлению рукописи.

1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЙ

Одним из весьма существенных методов контроля материалов и фабрикатов металлургического и машиностроительного производств является химический анализ. Современные условия производства требуют, чтобы способ контроля обладал не только хорошей точностью, но и быстротой, позволяющей ни на одну минуту не задерживать производственного потока. Однако многие методы химического анализа, несмотря на свою точность, уже не могут удовлетворить этим требованиям вследствие своей сложности и длительности. Поэтому возникает необходимость изыскания новых способов технического анализа материалов. В этом отношении изучение и внедрение в практику заводских лабораторий физико-химических методов значительно расширяет выбор способов быстрого и точного контроля.

Среди физико-химических методов большой теоретический и практический интерес представляют методы электрометрических титрований. При цветном объемном титровании, как известно, к раствору исследуемого вещества прибавляются строго измеряемые количества реактива точно известной концентрации (титра), при чем достижение точки эквивалентности, т. е. момента, когда количество прибавленного реагента точно соответствует количеству титруемого вещества, определяется главным образом по изменению окраски раствора или введенного для этой цели индикатора, а иногда по образованию или по исчезновению муты. Свойство окрашивать раствор при прибавлении минимального избытка, которым обладает перманганат калия, явилось причиной весьма широкого применения этого реагента в цветном объемном анализе.

В реакциях нейтрализации такую же услугу оказывают нам фенолфталеин, метилоранж и другие индикаторы. В реакциях осаждения и комплексообразования (например, при титровании хлоридов, титровании никеля раствором цианистого калия) о наступлении конца реакции мы судим по исчезновению муты (опалесценции), которую дает, например, осадок подкислого серебра.

Таким образом, при цветном объемном анализе обязательным является условие, чтобы имела возможность наблюдения изменений цвета или прозрачности раствора при конце реакции. При сильно окрашенных растворах выполнение обычного титрования становится затруднительным.

Методы электрометрических титрований в основном покоятся на том же принципе, как и обычные объемные, но отличаются от последних тем, что признак, которым мы пользуемся при цветном титровании, — изменение окраски — здесь не имеет совершенно никакого значения. Поэтому электрометрические методы дают нам возможность производить титрование не только сильно окрашенных растворов, но также растворов, содержащих осадки.

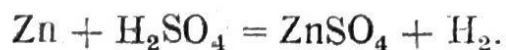
Методы электрометрических титрований подразделяются на две основные группы: а) кондуктометрическое титрование и б) потенциометрическое титрование. Последнее часто носит название просто электрометрического. По способу определения конечной точки потенциометрическое титрование может быть выполнено компенсационным и некомпенсационным методами. Здесь мы будем говорить главным образом о потенциометрическом некомпенсационном титровании.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Гальваническая цепь. Те изменения, которые происходят как в процессе титрования, так и при достижении конечной точки, при потенциометрических титрованиях наблюдаются при помощи какого-либо чувствительного электрического прибора, например гальванометра, капиллярного электрометра и т. д. Для этой цели такой индикаторный прибор включается в электрохимическую цепь с исследуемым раствором.

Для понимания сущности потенциометрического титрования необходимо иметь некоторое представление об основных электрохимических процессах.

Электрохимия изучает главным образом взаимные превращения электрической и химической энергии. Основной формой электрохимических явлений служит гальванический элемент. Для примера рассмотрим такой случай. Если в раствор разбавленной серной кислоты погрузить пластины из двух различных металлов, например цинка и меди, то образуется система, которая служит источником электрического тока и называется гальваническим элементом. Когда элемент работает и дает ток, цинк растворяется, а водород выделяется на медной пластине. В этой системе происходит следующая химическая реакция:



Происходящий в гальваническом элементе электрохимический процесс мы можем обнаружить следующим образом. Если цинковую и медную пластины соединить при помощи проволоки с гальванометром, то стрелка прибора отклоняется от своего первоначального положения, что указывает на прохождение электрического тока.

Когда внешняя цепь гальванического элемента замкнута, как это было сделано в рассмотренном нами случае, то наблюдаемое нами прохождение тока имеет постоянное направление (постоянный ток), при чем во внешней цепи ток течет от меди к цинку. Цинковая пластина в этом случае условно называется отрицательным полюсом элемента и обозначается знаком минус (—). Медная пластина, на которой выделяется водород, называется положительным полюсом элемента и обозначается знаком плюс (+).

Если отрицательный и положительный полюсы гальванического элемента соединить при помощи проволоки с двумя платиновыми пластинками, погруженными в раствор, например сернокислой меди, то на пластинке, которая соединена с отрицательным полюсом (цинк), будет отлагаться металлическая медь. Платиновые пластинки в этом случае называются электродами. Тот электрод, который соединен с положительным полюсом гальванического элемента, является положительным электродом и носит название *анода*, а другой электрод, который соединен с отрицательным полюсом элемента и через который ток выходит из раствора, является отрицательным электродом и называется *катодом*.

Единицы электрических величин. Соединив положительный и отрицательный полюсы гальванического элемента с гальванометром проволокой, мы наблюдаем при этом отклонение стрелки. При увеличении длины проволоки, соединяющей полюсы элемента с гальванометром, отклонение стрелки уменьшается. Следовательно, увеличение длины проволоки противодействует прохождению электрического тока. Свойство затруднять прохождение электричества называется *сопротивлением*. Единица электрического сопротивления называется *омом*. Ом есть сопротивление столбика ртути при 0°C, длиною 106,3 см, одинакового поперечного сечения и весом 14,4521 г.

Гальванический элемент обнаруживает «давление» электричества, или *электродвижущую силу* (сокращенное обозначение — *э. д. с.*), которая проявляется в прохождении электрического тока через проволоку. Сила тока зависит от электродвижущей силы элемента и от сопротивления цепи. Соотношение между этими величинами выражается законом Ома, который установил, что сила тока (*I*) прямо пропорциональна электродвижущей силе (*E*) и обратно пропорциональна сопротивлению (*R*):

$$I = \frac{E}{R}.$$

Если платиновые электроды, соединенные с полюсами гальванического элемента, погрузить в раствор сернокислой меди, то на катоде будет отлагаться металлическая медь. Если вместо сернокислой меди взять раствор азотнокислого серебра, то на катоде будет выделяться металлическое серебро. Вес выделившегося на катоде металла (в первом случае меди, во втором —

серебра) зависит от с и л ы¹ тока и от в р е м е н и прохождения тока. Единица силы тока обычно определяется в величинах веса серебра или меди, которые выделились при прохождении тока через соответствующий раствор за определенный промежуток времени. Такая единица называется а м п е р о м. Ампер определяется как такая сила тока, которая в течение одной секунды выделяет на электроде 1,118 мг серебра или 0,3294 мг меди из растворов соответствующих солей.

Произведение силы тока на время называется к о л и ч е с т в о м э л е к т р и ч е с т в а. Единица количества электричества носит название к у л о н а. Кулон определяется как количество электричества, протекающее через сечение проводника (например проволоки) при прохождении тока в один ампер в течение одной секунды. Каждый кулон при электролизе соответствующих растворов выделяет 1,118 мг серебра или 0,3294 мг меди.

Единицей электродвижущей силы является в о л ь т. Вольт определяется как разность электрических потенциалов, необходимая для того, чтобы поддерживать силу тока в один ампер в системе, имеющей сопротивление в один ом. Таким образом, закон Ома можно написать в следующем виде:

$$\text{число ампер} = \frac{\text{число вольт}}{\text{число ом}}.$$

Внутреннее сопротивление элемента. Кроме внешнего сопротивления, которое испытывает ток при прохождении через замкнутую цепь (например проволоку), гальванический элемент обладает еще и в н у т р е н н и м сопротивлением, которое зависит от электропроводности раствора (например от концентрации серной кислоты), от толщины слоя раствора, т. е. от расстояния между металлическими пластинами и, наконец, от величины этих пластин. В законе Ома внутреннее и внешнее сопротивления большей частью имеют отдельные выражения. Если мы выразим внешнее сопротивление через R , а внутреннее сопротивление через r , то закон Ома может быть выражен следующим равенством:

$$I = \frac{E}{R + r}.$$

В гальваническом элементе, состоящем из цинковой и медной пластин в разбавленной серной кислоте, мы можем уменьшить внутреннее сопротивление путем сближения пластин. Если же гальванический элемент по своему устройству не допускает таких перемещений, то мы можем уменьшить внутреннее сопротивление при помощи параллельного включения двух или более элементов, т. е. соединяя между собой проволокой положительные полюсы и таким же образом — отрицательные полюсы.

¹ Выражение «сила тока» нельзя считать удачным, так как ни о какой силе, собственно говоря, здесь и не мыслится. Это выражение возникло вследствие неправильного перевода немецкого слова «Stromstärke», в котором слово «Stärke» переведено «сила», вместо и н т е н с и в н о с т ь (Проф. С. К. Энгель, Электрические единицы измерений, Стандартиз, 1935).

Другой вид соединения элементов называется **последовательным**. В этом случае отрицательный полюс одного элемента соединяется с положительным полюсом другого. Свободные полюсы рассматриваются как полюсы одного элемента.

Параллельное соединение элементов дает возможность получить ток того же напряжения, но зато большей силы; последовательное соединение дает возможность увеличивать напряжение.

Если нам требуется понизить напряжение в цепи, то в цепь включается так называемое добавочное сопротивление.

Ионы. Согласно электронной теории, в состав каждого атома химического элемента входят в большем или меньшем числе электроны, т. е. частицы отрицательного электричества, и все химические изменения вещества тесно связаны с электричеством.

Твердые и жидкие (ртуть) вещества, которые проводят постоянный электрический ток без изменения при этом своих свойств, обычно называются металлическими проводниками. К этой группе относятся металлы, а также некоторые вещества, не обладающие обычными свойствами металлов, например графит, карборунд, селен, мышьяк, но обладающие «металлической» проводимостью. В металлических проводниках электричество переносится свободными электронами.

Вещества, которые при прохождении постоянного тока подвергаются химическим изменениям, названы **Фарадеем электролитами**. Электролитами являются главным образом водные растворы солей, кислот и оснований.

При потенциометрическом титровании, как и при обычном цветном, мы имеем дело с растворами электролитов.

Молекула электролита, растворенного в воде, распадается в растворе на остатки — заряженные атомы или группы атомов, которые несут: одни — положительный заряд, другие — отрицательный, при чем раствор в целом остается электрически нейтральным. Эти электрически заряженные остатки молекул Фарадеев назвал **ионами**.

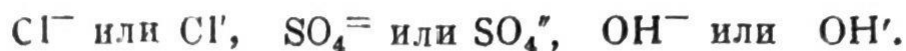
Ионы, несущие положительный заряд, названы **катионами**, а ионы, несущие отрицательный заряд, названы **анионами**.

Наименьшее количество электричества в ионе называется элементарным электрическим зарядом. Величины зарядов ионов являются целыми кратными постоянной для всех веществ величины — заряда электрона.

Величина заряда иона, выраженная в числе зарядов электрона, равна его валентности. Например, при распадении в растворе молекулы сернокислой окиси железа ион железа обладает трехкратным, а сульфат-ион двухкратным, по сравнению с электроном, зарядом.

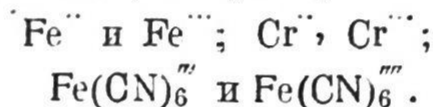
Числа зарядов для каждого иона обозначаются особыми знаками. Положительные заряды катионов обозначаются знаками плюс (+) или точками (.), поставленными справа сверху символа иона, например: K^+ или $K^\cdot$, H^+ или $H^\cdot$, Mg^{++} или $Mg^{\cdot\cdot}$, Al^{+++} или $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, NH_4^+ или $NH_4^\cdot$. Отрицательные заряды анионов обо-

значаються знаками мінус (—) или знаком «прим» (′), наприклад:



Катионы образуются металлами, водородом и основными группами, а к анионам относятся обычно металлоиды и кислотные остатки.

Одни и те же атомы или группы атомов могут образовать ионы разных валентностей, например:



Они значительно различаются по физическим и химическим свойствам. Металлы часто входят в комплексные анионы, а электроотрицательные атомы и группы — в комплексные катионы, например:



Распадение (диссоциация) электролита в растворе на электрически заряженные ионы может быть представлено следующей схемой:



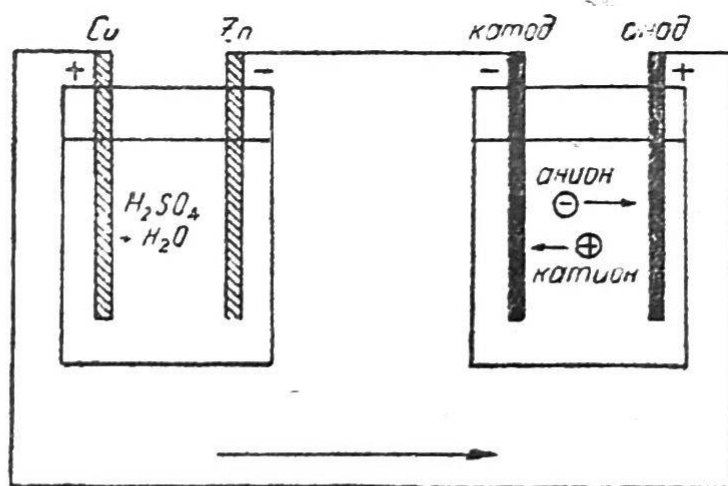
Диссоциация соединений, дающих многовалентные ионы, может идти ступенями, например:



При прохождении тока через раствор электролита электричество переносится свободными ионами, при чем анионы направляются к аноду, а катионы двигаются к катоду (фиг. 1).

Изменение концентрации ионов. Потенциометрическое титрование, подобно цветному объемному титрованию, основано на том, что вблизи эквивалентной точки концентрация титруемого вещества резко уменьшается, а концентрация прибавляемого реагента в титруемом растворе, наоборот, резко увеличивается при прибавлении минимального количества реагента. Изменение же концентрации реагирующих ионов тесно связано с так называемым скачком потенциала.

В качестве примера рассмотрим изменения концентрации водородных ионов H^+ при титровании 25 мл 0,1 n соляной кислоты таким же раствором едкого натра, сделав допущение, что объем раствора при титровании не изменяется.



Фиг. 1. Иллюстрация терминов, применяемых в электрохимии.

0,25 мл 0,1n соляной кислоты содержит 0,0025 г ионов водорода
 0,1 мл » » » » 0,00001 г ионов водорода.

После прибавления первой порции в 0,1 мл едкого натра концентрация ионов водорода в растворе уменьшилась в 1,004 раза:

$$(0,00250 - 0,00001 = 0,00249; \frac{0,00250}{0,00249} = 1,004).$$

После прибавления 12,5 мл едкого натра (50%) концентрация ионов водорода в растворе уменьшилась в 2 раза:

$$(0,00250 - 0,00125 = 0,00125; \frac{0,00250}{0,00125} = 2).$$

Оттитровано 99,5% соляной кислоты, т. е. осталось в растворе 0,125 мл свободной кислоты, что соответствует 0,0000125 г ионов водорода. После прибавления следующих 0,1 мл едкого натра концентрация ионов водорода уменьшилась в 1000 раз:

$$(0,0000125 - 0,00001 = 0,0000025; \frac{0,0025000}{0,0000025} = 1000).$$

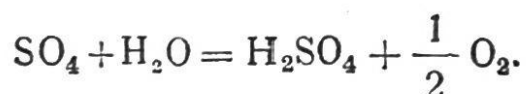
Допустим что избыток едкого натра (ионов гидроксила OH') после достижения эквивалентной точки составляет 0,00001 мл. После прибавления 0,1 мл раствора едкого натра концентрация ионов гидроксила в титруемом растворе тотчас увеличится в 10000 раз и во столько же раз упадет концентрация водородных ионов.

Электродный потенциал. Теория Нернста. Возникновение электрохимического процесса, а вместе с ним и прохождение тока через замкнутую цепь может происходить не только при погружении двух разнородных металлов в раствор кислоты или щелочи, но и при других условиях. Пусть, например, две медных пластинки погружены в растворы азотнокислой меди различной концентрации, при чем оба раствора разделены пористой перегородкой или так называемым электролитическим ключом (желатинированный раствор хлористого калия в U-образной стеклянной трубке), которые способны проводить электрический ток, но препятствуют взаимному смешению растворов. Если мы замкнем внешнюю цепь через гальванометр, то мы и в этом случае можем обнаружить прохождение тока через внешнюю цепь, так как стрелка гальванометра отклонится от своего первоначального положения.

Возникновение э. д. с. в рассмотренных примерах происходит благодаря тому, что в месте соприкосновения металла с электролитом образуется некоторая разность потенциалов или, как иногда говорят, скачок потенциала.

Для объяснения механизма возникновения скачка потенциала на границе раздела между металлом и раствором электролита Нернст предложил теорию так называемой «электролитической упругости растворения». Правда, эта теория устарела, но для наглядного рассмотрения электродного процесса она имеет определенные преимущества.

Выше было отмечено, что в металлических проводниках электричество переносится свободными электронами, в то время как при прохождении тока в электролитах имеет место движение как отрицательно, так и положительно заряженных ионов, движение же свободных электронов не имеет места. При прохождении тока катионы двигаются к катоду, а анионы — к аноду. При этом ионы в месте соприкосновения поверхности электрода с раствором отдают свой заряд электроду и при этом разряжаются. Так, например, при прохождении тока через водный раствор сернокислой меди, который состоит из положительных ионов Cu^{++} и отрицательных ионов SO_4^{--} , на катоде отлагается металлическая медь, а на аноде из отрицательных ионов SO_4^{--} , которые отдают свой отрицательный заряд аноду, образуются нейтральные группы SO_4 . Последние тотчас же реагируют с водой, образуя серную кислоту и кислород



Согласно теории Нернста, обмен зарядов в месте соприкосновения металла с раствором определяет потенциал электрода по отношению к электролиту. Для пояснения этого процесса рассмотрим несколько примеров.

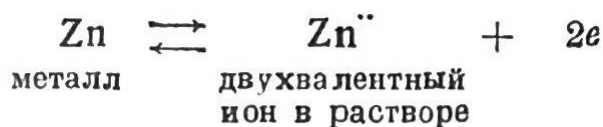
Предположим, что какая-нибудь легко растворимая соль, например хлористый натрий, находится в равновесии со своим насыщенным раствором. При равновесии количества молекул, переходящих в единицу времени из кристаллов в раствор и из раствора в кристаллы, равны друг другу, так что в конечном счете не изменяется количество растворенного вещества. Можно сказать, что растворенное вещество имеет определенное стремление покинуть жидкий раствор, что может быть измерено через его осмотическое давление p , которое, как известно, в разбавленных растворах пропорционально концентрации. Осмотическое давление противодействует стремлению кристалла, количественная мера которого может быть названа «упругостью растворения» (P), переходить в раствор. Равновесие имеет место, когда $p = P$.

Если концентрация соли ниже концентрации насыщенного раствора, то осмотическое давление соли должно быть меньше упругости растворения P ; тогда наступает растворение соли, которое продолжается до тех пор, пока концентрация не увеличится настолько, что условие равновесия $p = P$ будет выполнено.

Если, наоборот, раствор пересыщен так, что $p > P$, то происходит переход соли из раствора в осадок, продолжающийся до тех пор, пока не установится концентрация насыщения, при которой $p = P$.

Теперь предположим, что какой-нибудь металл, например цинк, находится в соприкосновении с водным раствором своей соли, например хлористого цинка. Цинк находится в растворе в состоянии двухвалентных катионов Zn^{++} . Если мы предположим, что между металлическим цинком и его ионами в растворе суще-

существует состояние подвижного равновесия, то на границе соприкосновения металла с раствором одновременно протекают с одинаковой скоростью два противоположных процесса: растворение металлического цинка с образованием ионов и выделение ионов цинка в форме электрически незаряженного металла. Первый процесс (растворение металлического цинка) идентичен тому, который имеет место на аноде при прохождении тока в элементе и связан с отдачей электронов металлическим анодом, второй процесс (выделение цинка) соответствует катодному процессу и связан с принятием электронов через разряжение катионов. Подвижное равновесие в этом случае мы можем изобразить в форме уравнения обратимой химической реакции:



где знаком e обозначен электрон.

Итак, на электроде, под действием двух противоположных сил, происходят два противоположных процесса — растворение и выделение металла, отдача и принятие электронов (обмен зарядами). Найдем, при каких условиях подобного рода электрод может быть в электрохимическом равновесии с раствором.

Согласно теории Нернста, все металлы обладают так называемой «электролитической упругостью растворения». Это свойство заключается в том, что металлы стремятся переходить в раствор в виде положительно заряженных ионов. Например, если цинковую пластинку погрузить в чистую воду, то под влиянием электролитической упругости растворения в воду перейдет некоторое количество положительных ионов, вследствие чего металл приобретает отрицательный заряд, и в месте соприкосновения между металлом и жидкостью возникает разность потенциалов. Так как ионы обладают сравнительно большим зарядом, то они не уходят от заряженного противоположным знаком металла, а образуют двойной электрический слой. Притяжение зарядов противоположного знака препятствует дальнейшему отрыву положительных ионов от металла, поэтому быстро устанавливается равновесие, обуславливающее определенный скачок потенциала в результате перехода небольшого числа ионов металла в жидкость. По этой причине, хотя электролитическая упругость растворения металла может быть и весьма значительной, но количество растворившегося металла всегда будет так мало, что обнаружить его присутствие в растворе простыми аналитическими методами невозможно.

Нернст предположил, что, кроме стремления металла переходить в раствор в виде ионов, имеется и противоположная тенденция ионов раствора покидать раствор и осаждаться на твердом металле под влиянием осмотического давления. От относительной величины электролитической упругости растворения и осмотического давления, т. е. концентрации раствора, зависит, какая величина разности потенциалов установится между металлом и раствором его ионов. Здесь возможны следующие случаи.

Первый случай. Электролитическая упругость растворения металла (P) больше, чем осмотическое давление ионов этого металла (p) в растворе. В этом случае стремление ионов переходить из металла в раствор будет больше обратного стремления ионов выделиться из раствора. В результате положительно заряженные ионы будут переходить в раствор и возникнет разность потенциалов, при чем металл будет заряжен отрицательно по отношению к раствору.

Второй случай. Электролитическая упругость растворения металла меньше осмотического давления ионов этого металла в растворе. В этом случае стремление ионов уходить из раствора преобладает над обратным действием, и металл приобретает положительный заряд, а раствор заряжается отрицательно. Этот случай характерен для благородных металлов (золото, платина и др.)

Таким образом, из приведенных примеров видно, что потенциал данного электрода, при определенной температуре, зависит от концентрации его ионов в растворе. Количественное соотношение между потенциалом E металлического электрода (по отношению к раствору), электролитической упругостью растворения P и осмотическим давлением p ионов металла может быть выражено

$$\text{уравнением Нернста: } E = \frac{RT}{nF} - \ln \frac{P}{p},$$

где E — потенциал металлического электрода,

R — газовая постоянная, равная 8,315 джоулей/моль °С,

T — абсолютная температура, равная $t^{\circ}\text{C} + 273$,

n — валентность иона,

F — число Фарадея (заряд одного грамм-эквивалента ионов, равный 96500 кулон),

P — постоянная величина для данного электрода «электролитическая упругость растворения»,

p — осмотическое давление ионов, участвующих в электродной реакции, пропорциональное концентрации ионов.

Хотя вопрос об электролитической упругости растворения рассматривается в отношении металлов, т. е. веществ, дающих, положительные ионы, свойство это существует также и у веществ, дающих отрицательные ионы. Можно получить кислородный и хлорный электроды с определенной тенденцией посылать в раствор соответственно ионы OH' или ионы Cl' .

Нормальный потенциал. Осмотическое давление p ионов металла пропорционально концентрации ионов $p = KC$, где C — концентрация и K — постоянная (константа) величина, характерная для каждого металла. Заменив в уравнении Нернста p на KC , мы можем представить указанное уравнение в следующем виде:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{K} - \frac{RT}{nF} \ln C.$$

Первый член правой части уравнения является постоянной величиной, второй член пропорционален логарифму концентрации

С ионов металла. Если концентрация равна единице, т. е. если мы имеем нормальный раствор ионов металла, то второй член равен нулю, откуда:

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{K}.$$

E_0 — так называемый н о р м а л ь н ы й п о т е н ц и а л, т. е. тот потенциал, который принимает металл, погруженный в раствор его соли, имеющий концентрацию ионов, равную единице. Нормальный потенциал представляет собой важную константу для каждого металла, характеризующую его свойства. Теперь мы можем написать уравнение Нернста в таком виде:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln C.$$

Заменим теперь R , T и F их численными значениями, а натуральный логарифм — десятичным. После этого получаем для комнатной температуры (17°C) следующую формулу, в которой потенциал выражен в вольтах:

$$E = E_0 - \frac{0,058}{n} \lg C.$$

Абсолютное значение нормального потенциала E_0 , а вместе с ним и потенциала E , остается во всех случаях неизвестным.

Подобно тому как при измерении температуры некоторая определенная точка условно принимается за нуль, так и при измерении потенциалов принимают за нуль потенциал водородного электрода, т. е. потенциал платинового электрода, насыщенного молекулярным водородом под давлением в одну атмосферу и погруженного в раствор, в котором концентрация водородных ионов равна единице. Такой электрод носит название «нормального водородного электрода». Таким образом, измеренные или вычисленные величины E дают разность потенциалов между данным и водородным электродами.

Сравнивая различные металлы на основании их потенциалов при постоянной температуре и определенных концентрациях, мы получаем так называемый «ряд напряжений». В табл. 1 приведены потенциалы металлов по водороду при различных концентрациях их ионов в электролите¹.

Индикаторный электрод. Способность потенциалообразования на границе соприкосновения электрода с раствором электролита и закономерная зависимость величины и знака потенциала от концентрации соответствующих ионов в растворе дают возможность сделать заключение о концентрации раствора и вместе с тем проследить изменение концентрации в процессе титрования. Это мы можем сделать при помощи потенциометрического титрования при наличии соответствующего электрода.

¹ По книге О. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing. — Die Korrosion metallischer Werkstoffe, B. I. Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1936, стр. 14.

Таблица 1

Название металлов	Потенциалы металлов (в в)					
	Концентрация ионов					
	Ион	1 <i>n</i>	0,1 <i>n</i>	0,01 <i>n</i>	0,001 <i>n</i>	0,0001 <i>n</i>
Золото	Au ⁺⁺⁺	+0,99(?)	—	—	—	—
Платина	Pt ⁺⁺⁺⁺	+0,86(?)	—	—	—	—
Серебро	Ag ⁺	+0,7987	+0,741	+0,683	+0,625	+0,567
Ртуть	Hg ⁺⁺	+0,7928	+0,764	+0,735	+0,706	+0,677
Медь	Cu ⁺⁺	+0,3469	+0,318	+0,268	+0,260	+0,231
Медь	Cu ⁺	+0,52	—	—	—	—
(Водород)	H ⁺	+0,006	—0,058	—0,116	—0,174	—0,232
Свинец	Pb ⁺⁺	—0,132	—0,161	—0,190	—0,219	—0,248
Олово	Sn ⁺⁺	—0,146	—0,175	—0,204	—0,233	—0,262
Никель	Ni ⁺⁺	—0,20	—0,23	—0,26	—0,29	—0,32
Кобальт	Co ⁺⁺	—0,23	—0,26	—0,29	—0,32	—0,35
Кадмий	Cd ⁺⁺	—0,42	—0,449	—0,478	—0,507	—0,536
Железо	Fe ⁺⁺	—0,44	—0,47	—0,50	—0,53	—0,56
Цинк	Zn ⁺⁺	—0,77	—0,799	—0,828	—0,857	—0,886
Алюминий	Al ⁺⁺⁺	—1,337	—1,356	—1,375	—1,394	—1,413
Магний	Mg ⁺⁺	—1,8	—1,8	—1,9	—1,9	—1,9
Натрий	Na ⁺	—2,715	—2,773	—2,831	—2,889	—2,947
Калий	K ⁺	—2,925	—2,983	—3,041	—3,099	—3,157

Такой электрод, потенциал которого при данной реакции претерпевает заметные изменения в процессе титрования, называется **индикаторным электродом**.

Индикаторный электрод, погруженный в раствор электролита, образует вместе с раствором так называемый «полуэлемент». Для измерения его потенциала необходимо составить гальваническую цепь, т. е. воспользоваться другим электродом, потенциал которого в процессе титрования не изменяется; такой электрод называется **электродом сравнения** или **вспомогательным электродом**.

Потенциалообразующие системы. В зависимости от того, какая комбинация электрод — раствор может быть использована

для той или иной реакции, мы различаем несколько типов потенциалобразующих систем, а именно: 1) систему металл — металл-катион, 2) систему металлоид — металлоид-ион и 3) окислительно—восстановительную систему.

Система металл — металл-катион состоит из металлического электрода, погруженного в раствор соли того же металла, например: серебро — ион серебра, медь — ион меди, цинк — ион цинка и т. п. Такой электрод носит название электрода первого рода. Потенциал такого электрода, выраженный в вольтах, при температуре 17°, как это мы видели в предыдущих рассуждениях, для данной системы может быть выражен по уравнению Нернста:

$$E = E_0 - \frac{0,058}{n} \lg C,$$

где E_0 — нормальный потенциал исследуемого электрода.

К электродам первого рода (металл — металл-катион) относится и водородный электрод, потенциал которого служит для определения относительной величины потенциалов других электродов.

Под названием электродов второго рода понимают металлические электроды, покрытые трудно растворимой солью того же металла. При этих электродах потенциал зависит от концентрации присутствующих в растворе анионов трудно растворимой соли металла. Таким электродом будет, например, серебряная проволока, погруженная в раствор, в котором взболтан осадок хлористого серебра и который содержит избыток ионов хлора (анионы). Электродом второго рода является также каломельный электрод, часто употребляемый в качестве вспомогательного при измерении электродных потенциалов; он представляет собой ртуть, погруженную в раствор хлористого калия с осадком каломели; его потенциал зависит от концентрации ионов хлора, т. е. от концентрации хлористого калия.

Система металлоид — металлоид-ион. Неметаллы, например галогены или кислород, могут также давать потенциалобразующую систему с растворами своих солей. Но так как металлоиды не проводят электрического тока, то является необходимость в применении металлических «вспомогательных» электродов из какого-нибудь химически стойкого металла, например платины или золота. Если платиновый электрод погрузить в раствор, содержащий иод и ионы иода, то такой иодный элемент покажет потенциал, зависящий как от количества иода, так и от концентрации ионов иода в растворе. Металлоиды ведут себя в отношении своих ионов аналогично системе металл — металл-катион. Разница лишь в том, что они посылают в раствор отрицательные ионы и, следовательно, электрод остается заряженным положительно.

Окислительно-восстановительная система. Образование электрохимического потенциала наблюдается и в том случае, когда мы имеем металл, погруженный не в раствор его соли, но в раствор, содержащий смесь окисленной и восстановленной форм не-

которых веществ, например в раствор, содержащий смесь солей окиси и закиси железа. Если в такой раствор погрузить электрод из благородного металла, например платины, не вступающего в химическое взаимодействие с ионами, находящимися в растворе, то электрод зарядится до определенного потенциала, зависящего в этом случае от отношения концентрации ионов окислителя и восстановителя. Здесь мы также имеем равновесие:



Для этого случая уравнение потенциала имеет следующий вид:

$$E = E_0 + 0,058 \lg \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]},$$

где $[Fe^{+++}]$ и $[Fe^{++}]$ — концентрации соответствующих ионов.

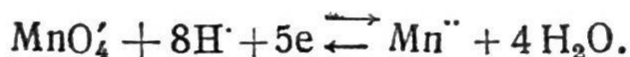
E_0 в данном случае означает потенциал, до которого заряжается платиновый электрод, если концентрации ионов окисного железа и ионов закисного железа равны.

Вообще, если мы имеем окислитель и восстановитель, высшую и низшую степени окисления какого-либо вещества, то потенциал платинового электрода, погруженный в раствор такой смеси, будет выражен следующей формулой:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где $[Ox]$ и $[Red]$ означают концентрации высшей (и низшей) степеней окисления вещества, а n — число электронов, входящих в уравнение реакции.

Во многих случаях окислительно-восстановительный потенциал зависит не только от отношения концентрации окислителя и восстановителя, но и от концентрации ионов водорода в растворе. Рассмотрим следующий пример: марганцевоокислый калий в кислой среде восстанавливается до закиси марганца, т. е. марганец переходит из семивалентного состояния в двухвалентное. Этот процесс может быть выражен следующим образом:



Платиновый электрод, погруженный в раствор смеси ионов MnO_4^- , H^+ и Mn^{++} , покажет потенциал, зависящий от концентрации всех трех действующих веществ. Потенциал электрода в этом случае будет равен:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] [H^+]^8}{[Mn^{++}]}$$

Здесь $n = 5$, так как валентность марганца понижается на пять единиц; E_0 — потенциал электрода, погруженного в раствор, в котором концентрации всех действующих веществ равны единице.

Поляризация гальванической цепи. При прохождении тока через гальваническую цепь иногда наблюдаются изменения потенциалов, вследствие чего они получают ненормальные значения. Эти изменения потенциала носят название поляризации. Если вследствие тех или иных мероприятий поляризация устраняется, то говорят, наоборот, о деполяризации.

Причины поляризации могут быть различны. Одной из таких причин являются изменения концентрации, которые возникают у электрода вследствие прохождения тока.

В элементе $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 - \text{CuSO}_4/\text{Cu}$, в результате растворения цинка и выделения металлической меди, раствор у цинкового электрода обогащается ионами цинка, а у медного катода объединяется ионами меди. Вследствие этого происходит уменьшение э. д. с. элемента. Такое изменение э. д. с. называется **к о н ц е н т р а ц и о н н о й п о л я р и з а ц и е й**. Концентрационная поляризация может быть уменьшена или устранена энергичным перемешиванием раствора.

Имеются, однако, многочисленные случаи, когда при прохождении тока через гальванический элемент возникает поляризация, которая не устраняется перемешиванием раствора. Такая поляризация обозначается как **х и м и ч е с к а я** и вызывается изменением свойств материала электродов на их поверхности.

Оба вида поляризации проявляются тем значительнее, чем выше сила тока, пропускаемого через гальванический элемент или отнимаемого от него. В связи с этим, при наиболее точном проведении потенциометрических титрований пользуются компенсационным методом измерения э. д. с. При применении же описываемых ниже некомпенсационных методов титрований, необходимо стремиться к уменьшению силы отнимаемого от гальванической цепи тока, путем применения высокочувствительных к току гальванометров.

2. ТИПЫ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЯХ

По типу реакций методы потенциометрических титрований могут быть разделены на следующие основные группы:

- 1) реакции нейтрализации (титрование соляной кислоты раствором едкого натра);
- 2) реакции осаждения (осаждение галондов нитратом серебра);
- 3) реакции комплексообразования (титрование никеля цианистым калием);
- 4) реакции окисления — восстановления (титрование бихромата сернокислой закисью железа и наоборот).

Для более углубленного изучения вопросов потенциометрического титрования рекомендуется следующая литература:

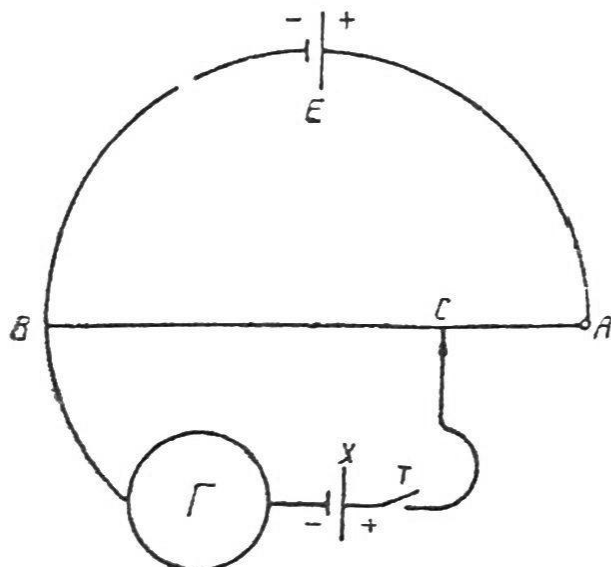
1. Мисловицер, Определение концентрации водородных ионов в жидкостях, ОНТИ, Госхимтехиздат, 1932.

2. Б. П. Никольский, Потенциометрический метод титрования, статья из сборника под редакцией проф. Шукарева «Современные физико-химические методы химического анализа», ОНТИ, Госхимиздат, 1932.
3. Потенциометрия, Сборник переводных статей под редакцией И. Е. Орлова, Химтехиздат, 1933.
4. Гильтнер, Практика потенциометрических анализов, ОНТИ, 1936.
5. И. Кольтгоф и Н. Фурман, Потенциометрическое титрование, ОНТИ, 1935.

II. МЕТОДИКА И АППАРАТУРА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЙ

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ

Подобрав соответствующий индикаторный электрод для данной потенциалообразующей системы и вспомогательный электрод для образования гальванической цепи с исследуемым раствором, мы потенциометрически определяем конечную точку титрования. Последнее может быть произведено двумя методами: компенсационным и некомпенсационным.



Фиг. 2. Схема прибора Потендорфа.

Компенсационный метод. Классическим способом измерения разности электродных потенциалов и электродвижущих сил гальванических элементов является компенсационный метод Потендорфа. На фиг. 2 показана схема прибора Потендорфа.

Как видно из этой схемы, прибор, в простейшем его виде, состоит из стальной проволоки, имеющей постоянное поперечное сечение по всей длине и закрепленной на деревянной

линейке с делениями. Проволока носит название измерительного мостика. Концы измерительной проволоки B и A соединены при помощи толстых медных проводов (незначительным сопротивлением которых можно пренебречь) с источником э. д. с., напряжение которого постоянно и известно (с аккумулятором, сухим или водоналивным элементом). Образованная таким соединением цепь называется «большой цепью». От клеммы B идет другой медный провод, который соединяется с одной из клемм какого-либо нулевого измерительного прибора Г (гальванометр, капиллярный, электрометр); другая клемма измерительного прибора соединяется с одноименным электродом¹, погруженным в исследуемый раствор; второй электрод, также

¹ Т. е. гальванический элемент X, образуемый индикаторным и сравнительным электродами и исследуемым раствором, должен быть включенным навстречу источнику э. д. с. E, как это и изображено на фиг. 2.

погруженный в исследуемый раствор, соединяется со скользящим контактом (движком) C , который может скользить по измерительной проволоке BA . Цепь $BGXTC$ называется «малой цепью». Для уменьшения поляризации измеряемого гальванического элемента X , в малую цепь включают прерыватель T (например телеграфный ключ), который при нажатии только на короткое время замыкает цепь.

Для измерения э. д. с. исследуемого элемента E_x движок C передвигают вдоль проволоки BA до тех пор, пока индикаторный прибор G не показывает отсутствия тока в цепи $BGXTC$ при замкнутом ключе T . В этом случае неизвестная э. д. с. компенсирована перепадом напряжения на участке BC большой цепи. При сдвиге движка в ту или иную сторону от положения компенсации стрелка гальванометра G должна отклоняться в противоположную сторону. Если же при любом положении движка C гальванометр показывает наличие тока одного и того же направления, то или E_x больше E , или X включен в неверном направлении и необходимо переключить его электроды.

При равномерном сечении измерительной проволоки BA перепад напряжения на участке BC проволоки равен E , помноженному на отношение длин BC и BA . Таким образом, определяемая э. д. с. E_x может быть легко вычислена из длины участка BC , соответствующего положению компенсации:

$$E_x = E \cdot \frac{BC}{BA}.$$

В том случае, когда значение E заранее неизвестно, его можно определить при помощи той же схемы, включая вместо X нормальный элемент с точно известной э. д. с. E_0 . Обозначим положение движка, соответствующее компенсации нормального элемента, через C' . Тогда

$$E_0 = E \cdot \frac{BC'}{BA}, \text{ или } E = E_0 \cdot \frac{BA}{BC'}.$$

Легко видеть, что при постоянстве E

$$E_x = E_0 \cdot \frac{BC}{BC'}.$$

Для выполнения электрометрического титрования по компенсационному методу исследуемый раствор помещается в стакан для титрования. В раствор погружаются оба электрода (индикаторный электрод и электрод сравнения — обычно каломельный электрод). Раствор в стакане перемешивается при помощи мешалки. Приливание реагента, которым титруется исследуемый раствор, производится из бюретки.

В начале титрования реактив прибавляют большими порциями и э. д. с. цепи измеряют с малой точностью.

Если мы обозначим минимальные добавки реагента через ΔC , а изменения э. д. с. в цепи через ΔE , как функцию от

прибавляемого реагента, то после каждой добавки ΔC мл реактива мы можем вычислить значение $\frac{\Delta E}{\Delta C}$, характеризующее изменение э. д. с. цепи, приходящееся на 1 мл.

Когда эта величина начнет довольно сильно возрастать (по абсолютной величине), то реактив начинают прибавлять меньшими порциями (например по 0,1 мл) и более точно измеряют э. д. с.

Ход титрования становится нагляднее, если получаемые отсчеты э. д. с. наносить на график, на котором по оси ординат (вертикальная линия) откладываются величины э. д. с. E , а по оси абсцисс (горизонтальная линия) — число прибавленных кубических сантиметров (мл) реагента C .

Конец титрования определяется по максимальной величине $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ или из графика, по точке перегиба кривой.

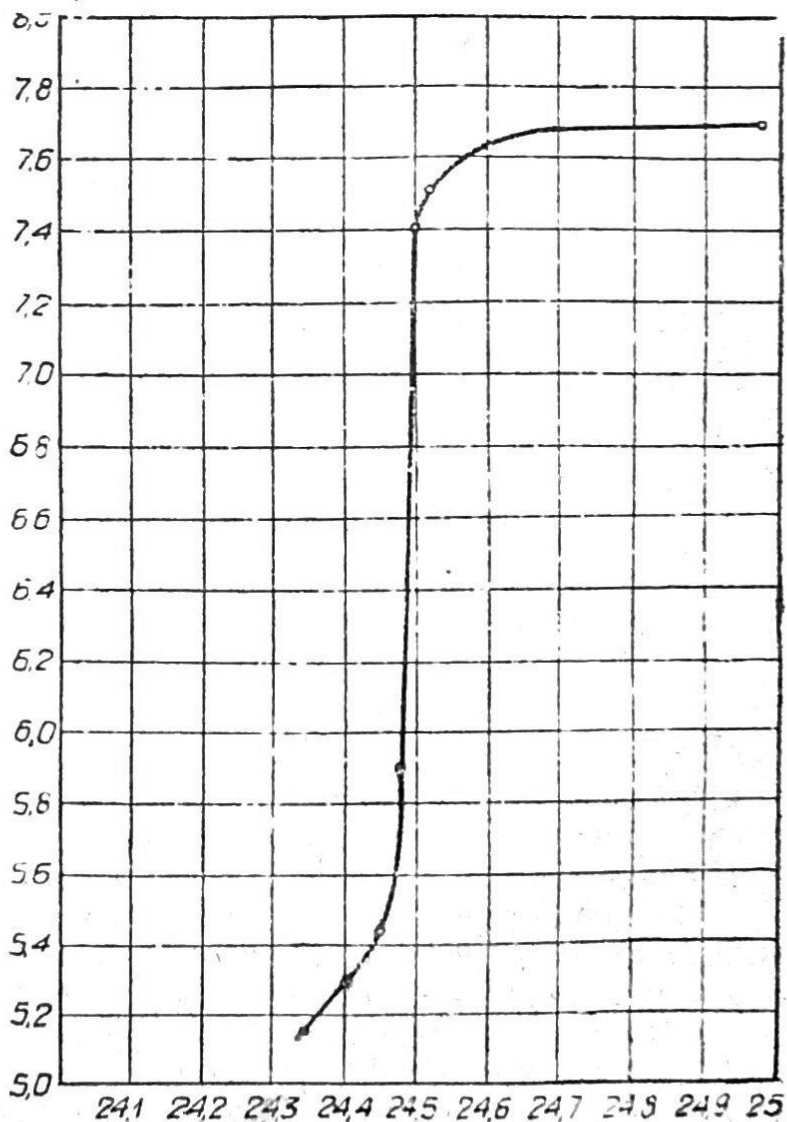
Для примера рассмотрим случай титрования 25 мл (0,1*n* раствор) иодистого калия, смешанных с 150 мл воды и 5 мл 4*n* серной кислоты, раствором перманганата калия. Результаты титрования приведены на фиг. 3.

Из фиг. 3 видно, что наибольший скачок потенциала находится в интервале между 24,46 мл и 24,49 мл, когда максимум значения $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ равен

5070. 24,475 мл раствора перманганата и соответствует эквивалентной точке для данного случая.

Компенсационный метод Поггендорфа для определения конечной точки титрования не может быть применим для массового анализа в заводской лаборатории в силу своей длительности.

В целях упрощения процесса потенциометрического титрования пред-



Фиг. 3. Кривая титрования иодистого калия раствором перманганата.

ложен ряд других способов и в соответствии с ними различные схемы электрических систем и индикаторные приборы. Описание наиболее типичных схем таких устройств, предложенных разными авторами, можно найти в книге Кольтофа и Фурмана, где, кроме того, дан и обширный библиографический материал. Имеются также и специальные аппараты для производства электрометрических измерений и потенциометрических титрований.

Весьма удобными приборами являются различные потенциометры, т. е. компенсационные приборы, позволяющие отсчитывать э. д. с. непосредственно в вольтах или милливольтх¹. Простейшим прибором такого рода является компенсационный аппарат Гильдебранда с вольтметром. Он отличается от прибора Поггендорфа отсутствием нормального элемента и тем, что параллельно исследуемой цепи X присоединен точный вольтметр, по которому в момент компенсации непосредственно отсчитывается э. д. с. исследуемого элемента. За последнее время для потенциометрического титрования находят применение приборы с катодными лампами (электронными трубками), так называемые ламповые вольтметры.

Пользуясь усовершенствованными приборами, можно производить потенциометрические титрования компенсационным методом с весьма хорошей точностью и быстротой. Однако необходимо отметить, что компенсационные методы потенциометрического титрования требуют довольно сложной аппаратуры, работа с которой в условиях заводской лаборатории при повседневных массовых анализах сменными лаборантами средней квалификации сопряжена с некоторыми затруднениями. Малейшие неполадки в аппаратуре срывают выполнение срочных анализов.

Некомпенсационные методы. Более удобными в смысле практического выполнения, простоты и дешевизны аппаратуры являются некомпенсационные методы. Сущность их заключается в том, что в конечной точке титрования возникает внезапная поляризация или, наоборот, деполяризация одного из электродов, вследствие чего происходит отклонение стрелки индикаторного прибора. Одним из основных веществ, участвующих в реакции, должен быть эффективный деполяризатор, при чем продукты реакции не должны быть деполяризаторами и вследствие этого нарушать конечную точку. Поляризация или деполяризация не должны быть обязательно обусловлены веществами, непосредственно участвующими в главной реакции. Они могут вызываться действием одного из компонентов на соответственно прибавленное вещество или смесь веществ, а также включенной в цепь внешней э. д. с².

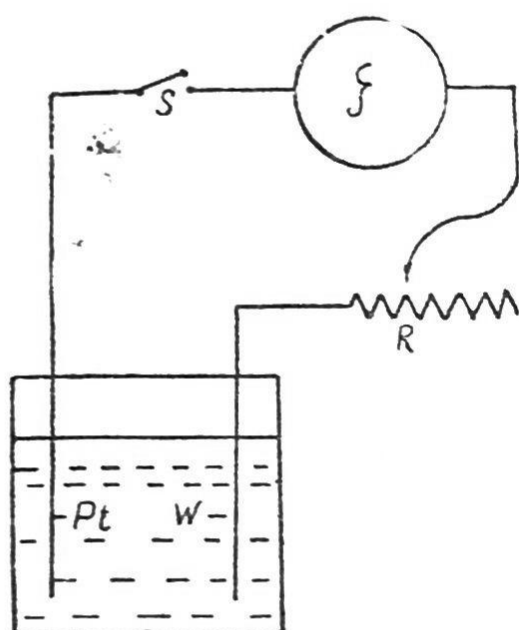
¹ Чрезвычайно удобен и точен, но дорог компенсатор по Рапсу, производимый заводом «Эталон» (Ленинград).

² Здесь автор отклоняется от обычной терминологии. Некомпенсационное титрование с отсчетом э. д. с. по отклонению стрелки гальванометра, включенного последовательно в цепь, может применяться при большинстве потенциометрических титрований без участия поляризатора.

Преимущества некомпенсационного метода заключаются в том, что при конечной точке титрования изменение разности потенциалов непосредственно указывается резким скачком стрелки индикаторного прибора или последовательными движениями стрелки с различным размахом колебания; если конечная точка пройдена, то это сразу становится заметным, делая метод очень чувствительным. Этот способ однако не лишает нас возможности проконтролировать, в случае необходимости, правильность определения конечной точки путем нахождения максимума значения $\frac{\Delta E}{\Delta C}$.

II. АППАРАТУРА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЙ

Схемы аппаратуры для некомпенсационного титрования. Фурман и Вильсон¹ предложили весьма простое устройство с биметаллической системой электродов для реакций окисления—



Фиг. 4. Схема Фурмана и Вильсона с биметаллической системой электродов.

восстановления (фиг. 4). Система состоит из платинового и вольфрамового электродов, гальванометра (нуль-инструмент) и высокоомного сопротивления. Сравнительные титрования ряда окислительно-восстановительных реакций, проведенные указанными исследователями, дали весьма хорошие результаты. Авторы назвали метод «гальванометрическим», но этот термин не получил распространения.

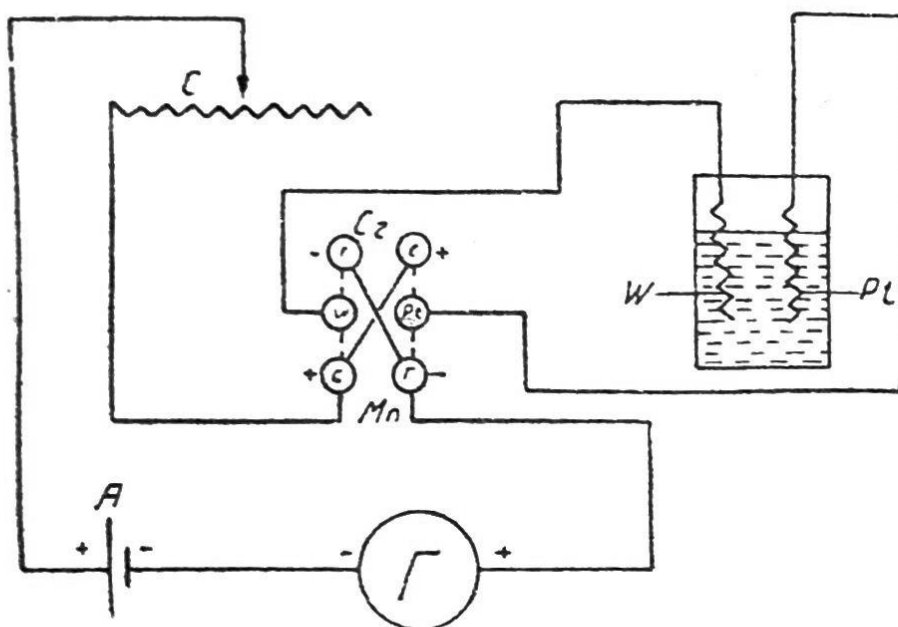
Действие аппарата очень просто. Конечная точка отличается большим постоянным отклонением (обыкновенно 2—10 делений) гальванометра, которое происходит при прибавлении отдельной капли реагента для всех реакций, которые были изучены названными авторами (закисное железо-перманганат, закисное железо-бихромат, иод-гипосульфит). Стрелка гальванометра обыкновенно стоит на нуле. Если прибавляется окислитель, то происходят незначительные колебания стрелки гальванометра. Когда конечная точка приближается, стрелка испытывает временные отклонения, которые служат удобным предупреждением. При конечной точке наступает максимальная постоянная перемена числа (2—10) делений от единицы

ров. Автором же описываются условия титрования, относящиеся к применению поляризованных биметаллических систем электродов, которыми он и пользуется в дальнейшем. Прим. ред.

¹ J. Am. Chem. Soc., 50, 277, 1928.

объем реактента. Дальнейшее прибавление окислителя приводит относительно незначительное изменение.

Нами построена аппаратура из приборов отечественного производства (фиг. 5). При помощи такой аппаратуры, варьируя расстояниями электродов, мы проработали ряд простых методов для определения марганца, хрома, железа, ванадия, никеля, хлоридов и реакций нейтрализации для таких случаев, когда обычные методы анализа оказывались непригодными или недостаточно надежными. Многолетняя практика вполне оправдала их преимущества.

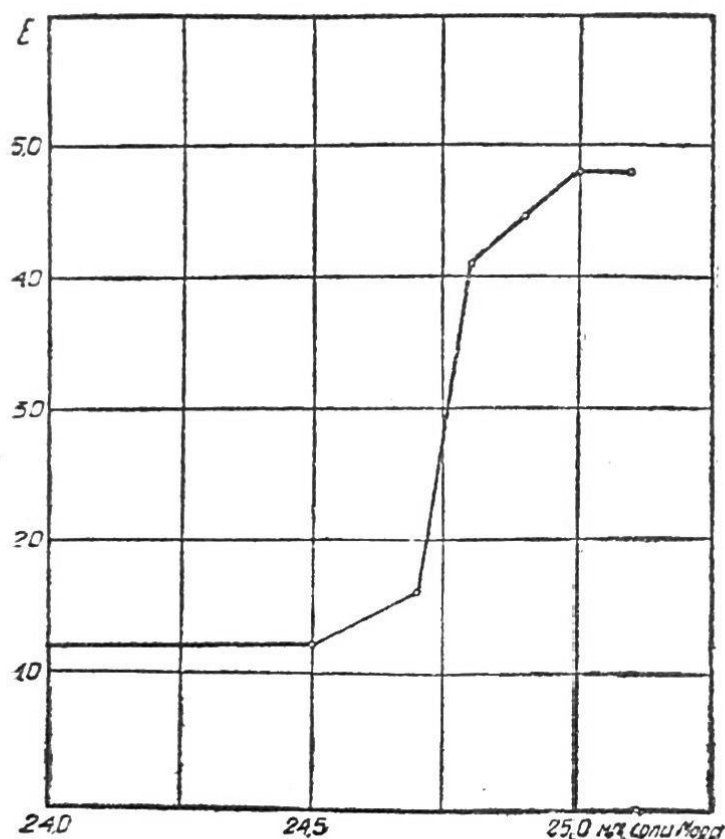


Фиг. 5. Схема потенциометрической системы платина—вольфрам.

В этой системе два металлических электрода соединены с источником внешней электродвижущей силы (например водоналивным или сухим элементом) гальванометром (милливольтметр для измерения высоких температур) и высокоомным добавочным сопротивлением. Электроды погружаются в стакан с исследуемым раствором, например бихромата; подобрав соответствующее для данной реакции добавочное сопротивление, даем стрелке индикаторного прибора занять определенное положение на шкале в левой ее половине. Раствор энергично перемешивается при помощи мешалки и к нему из бюретки приливается титрованный (стандартный) раствор, например сернокислой закиси железа. Стрелка прибора в процессе титрования обычно остается покоящейся и только при приближении к эквивалентной точке делает одно или несколько резких движений в одну сторону шкалы без возврата к первоначальному положению. Исследуя кривую титрования, не трудно установить максимум значения $\frac{\Delta E}{\Delta C}$, т. е. положение эквивалентной точки. Для примера рассмотрим титрование раствора бихромата солью Мора (фиг. 6).

Пользуясь в качестве индикаторного прибора гальванометром (милливольтметром) для измерения высоких температур, мы для определения максимума скачка потенциала можем воспользоваться делениями шкалы, которые являются показателями силы тока, пропорциональной э. д. с. цепи.

Из фиг. 6 видно, что максимум $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ соответствует 24,75 мл раствора соли Мора и может быть принят за конечную точку



Фиг. 6. Кривая титрования раствора бихромата.

титрования (с возможной, но в то же время ничтожной долей погрешности).

Общий вид аппаратуры для потенциометрических титрований некомпенсационным методом показан и на фиг. 7.

Собранная таким образом аппаратура для потенциометрических титрований при массовых ежедневных анализах в условиях заводской лаборатории работает весьма исправно. Конечно, необходимо содержать ее в порядке. Причиной неправильной работы системы могут быть: а) загрязнение

электродов (пыль, масло, соли), б) падлом проволок (платиновой, вольфрамовой, медного провода), в) плохой контакт соединений, г) истощение элементов, д) неправильный подбор добавочного высокоомного сопротивления.

Для выяснения причины неправильной работы системы следует проверить последовательно каждую составляющую гальванической цепи (контакты, элемент, сопротивление, гальванометр). Особенно следует заботиться о том, чтобы на электроды не попало масло от смазывания мешалки.

Разберем работу отдельных частей аппаратуры, применяющейся при потенциометрическом титровании, более подробно.

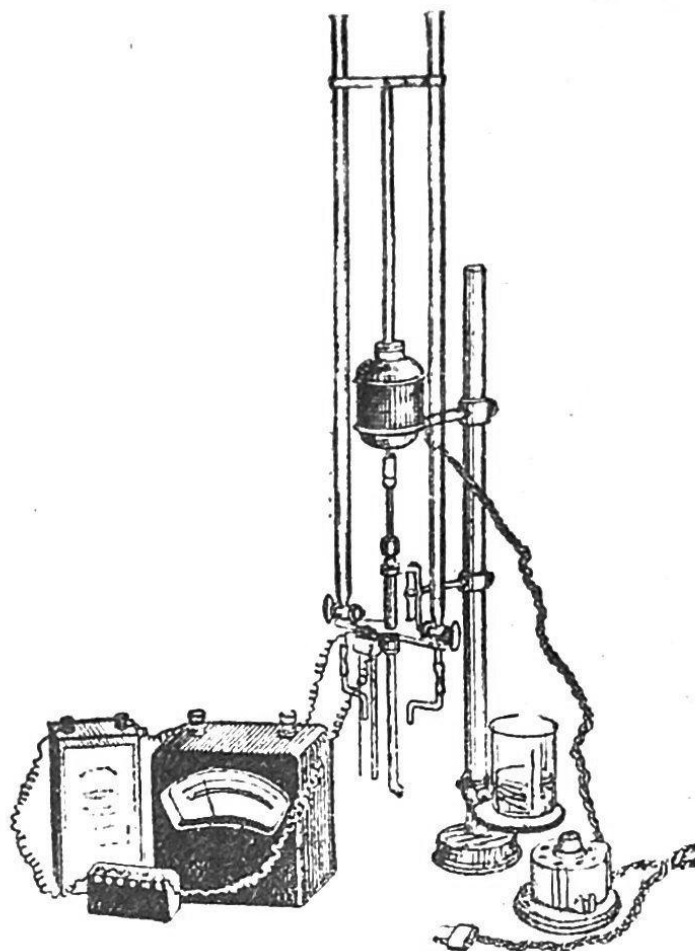
Электроды. Важнейшей частью аппаратуры для потенциометрических титрований являются электроды, так как в зависимости от удачного подбора пары электродов (индикаторного и электрода сравнения) находится величина скачка потенциала при эквивалентной точке, а следовательно, и точность титрования, с одной стороны, и простота технического выполнения анализа — с другой. Хотя при некомпенсационных методах титрования наиболее удобными являются биметаллические

системы электродов, мы считаем полезным дать описание и других употребительных электродов.

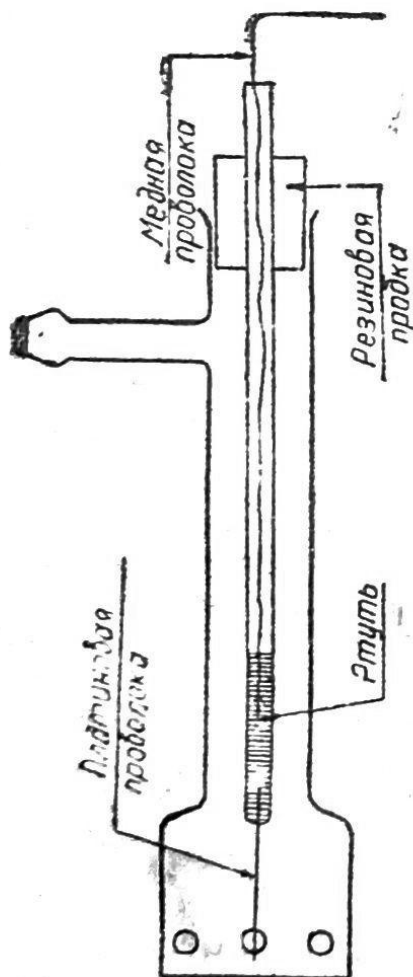
Водородный электрод. Классическим индикаторным электродом при определении концентрации водородных ионов является водородный электрод (фиг. 8).

Водородным электродом является платиновая или золотая пластинка или проволока, покрытая платиновой чернью, которая погружена в атмосферу газообразного водорода и, таким образом, насыщена водородом при атмосферном давлении.

Водородный электрод простейшего типа представляет собой платино-



Фиг. 7. Общий вид аппаратуры для потенциометрических титрований некомпенсационным методом.



Фиг. 8. Водородный электрод.

вую пластинку или проволочку, впаянную в стеклянную трубку. Поверх этой трубки надевается вторая, более широкая трубка, имеющая внизу колоколообразное расширение с отверстиями. В верхней части этой трубки находится припаянная сбоку трубочка, через которую в колокол поступает тщательно очищенный водород из аппарата Кипша, где он получается действием серной кислоты на цинк. Электрод закрепляется в колоколе посредством кусочка каучуковой трубки и вставляется в него с таким расчетом, чтобы при пропускании водорода во время работы небольшая часть платиновой пластинки (или проволоки) всегда была погружена в жидкость. Водород очищается пропусканием через промывалки (склянки Тищенко): первая промывалка наполняется 5-проц. раствором перманганата,

вторая — насыщенным раствором сулемы и третья — 30-проц. раствором едкого натра.

Платиновая пластинка электрода перед работой покрывается платиновой чернью. Для платинирования употребляется 3-проц. раствор платино-хлористоводородной кислоты, к которому прибавляется немного уксуснокислого свинца¹ (0,007 г уксуснокислого свинца на 1 г платино-хлористоводородной кислоты). Платинируемый электрод помещается в качестве катода (минус) в сосуд, где производится платинирование. Анодом (+) служит платиновая проволока. Источником тока является аккумулятор в 4 вольта. При платинировании в первый раз ток пропускается в течение 5 минут, при повторных платинированиях достаточно пропускание тока в течение одной минуты. Электрод споласкивают в дистиллированной воде, и восстанавливают остатки хлорной платины на нем. Для этого помещают электрод в 10-проц. раствор серной кислоты и снова пропускают ток в том же направлении в течение 1—2 минут. После этого электрод тщательно промывается дистиллированной водой.

К а л о м е л ь н ы й э л е к т р о д. Электродом сравнения часто служит ртутно-каломельный электрод. Он может быть приготовлен следующим образом. В стеклянный сосуд (емкостью от 10 до 40 мл) на дно помещается ртуть. Ртуть должна быть предварительно хорошо очищена. Поверх ртути помещается смесь насыщенного раствора химически чистого хлористого калия с каломелью (Hg_2Cl_2) так, чтобы паста при осаждении в сосудике образовала над ртутью слой в 5—10 мм. Каломель должна быть предварительно растерта с небольшим количеством ртути и насыщенного раствора хлористого калия в ступке и несколько раз промыта встряхиванием и декантацией раствором хлористого калия. Остальной объем сосуда заполняется насыщенным раствором хлористого калия. В ртуть погружается платиновый контакт, впаянный в стеклянную трубку. В раствор хлористого калия погружается конец так называемого электролитического ключа.

Э л е к т р о л и т и ч е с к и й к л ю ч представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром не более 2 мм, согнутую дважды под прямым углом. Один конец трубки несколько оттянут так, чтобы внутренний диаметр конца был около 1 мм (но не менее). Стеклянная трубка должна быть хорошо промыта хромовой смесью, высушена и заполнена раствором хлористого калия с агар-агаром. Раствор готовится следующим образом: 0,2 г хорошего качества агар-агара в фарфоровой чашке смачивается 7 мл холодной дистиллированной воды, хорошо перемешивается чистой стеклянной палочкой до разбухания, затем постепенно подогревается при тщательном перемешивании.

¹ Принято считать, что добавление небольшого количества уксуснокислого свинца дает хороший осадок платиновой черни.

Когда весь агар-агар распустится, прибавить 2,7 г химически чистого кристаллического хлористого калия. Тщательно все перемешать и дать вскипеть один раз. Перед наполнением ключа стеклянная трубка слегка подогревается и на широкий конец ее надевается чистая резиновая трубка, а оттянутый конец стеклянной трубки погружается в горячий раствор агар-агара с хлористым калием, который при помощи резиновой трубки втягивают внутрь стеклянной трубки так, чтобы не было ни одного пузырька воздуха. Как только это достигнуто, резиновую трубку свободным концом обращают вверх и устанавливают на таком уровне, чтобы агар-агар не выливался обратно в чашку и не перекачивался бы снова в резиновую трубку. Узкий конец стеклянной трубки все время должен быть погруженным в раствор агар-агара. В таком положении дают остыть массе агар-агара до комнатной температуры. После того как стеклянная трубка охладится и агар-агар в чашке сгустится, следует освободить сначала широкий конец от резиновой трубки, а затем уже вынуть из чашки оттянутый конец стеклянной трубки.

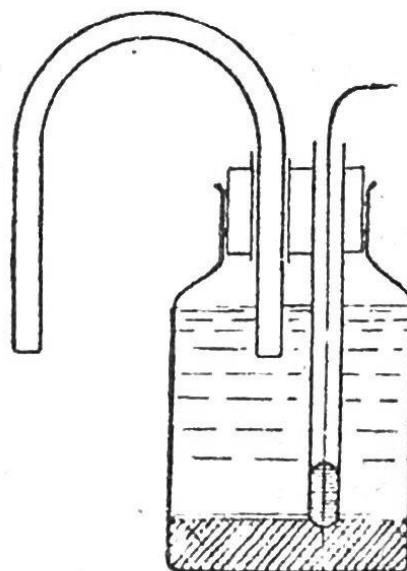
Несоблюдение этих условий вызовет появление пузырьков воздуха в оттянутом конце трубки, что в свою очередь будет мешать отчетливости титрования.

Оба конца готового электролитического ключа нужно погрузить в насыщенный раствор хлористого калия и выдержать минут 40, после чего он должен быть проверен на электропроводность. Для бесперебойной работы следует иметь запас готовых электролитических ключей, которые нужно хранить, погружая концы в насыщенный раствор хлористого калия и оберегая их от загрязнения.

В зависимости от характера исследуемого раствора электролитический ключ может быть заполнен и другими растворами, например сернокислого калия или азотнокислого аммония.

На фиг. 9 приведен каломельный электрод с электролитическим ключом.

Хлористо-серебряный электрод. Вместо каломельного электрода может применяться так называемый стабилизированный серебряный электрод, имеющий то преимущество, что хлористое серебро можно прочно осадить на серебряном электроде электролитическим путем, а потому и конструирование его проще и удобнее. Этого достигают электролизом раствора хлористого натрия с серебряным электродом в качестве анода. Кроме хлористо-серебряных электродов, можно изгото-



Фиг. 9. Каломельный электрод с ключом.

товить также бромисто-, иодисто- и сернисто-серебряные электроды.

Сурьмяный электрод. Из окисных электродов часто пользуются сурьмяным электродом, который готовится путем электролитического осаждения сурьмы на платиновой проволоке, частично впаянной в стеклянную трубку. Делается это следующим образом. Достаточно толстую, длиной около 1 см, платиновую проволоку впайвают в стеклянную трубку, в которую затем вливают небольшое количество ртути для контакта с проводом. Платиновую проволоку покрывают электролитически ртутью из 2-проц. раствора сулемы HgCl_2 или азотнокислой закиси ртути HgNO_3 , при силе тока 0,4—1 ма в течение 5—120 секунд. Больше 2 минут вести электролиз не следует, так как при этом ртуть собирается в капельки. Покрытую ртутным слоем платиновую проволоку осторожно высушивают умеренным нагреванием (но не фильтровальной бумагой), после чего ее опускают в 25-проц. раствор SbCl_3 в сухом ацетоне. В тот же раствор в качестве анода погружают сурьмяную палочку так, чтобы она отстояла от амальгамированной платиновой проволоки примерно на 2 мм, после чего в течение 20 мин.—4 часов, а в среднем в продолжение 30 минут пропускают ток 0,6—2,2 ма. При этом на платине прочно садится плотный слой металлической сурьмы. Тотчас после электролиза электрод вынимают и промывают сухим ацетоном. Затем его помещают на несколько минут в горячий разбавленный раствор соды и в заключение поляризуют в течение нескольких минут в подкисленной серной кислотой воде с платиновым катодом, при напряжении между зажимами 4 в. Изготовленный таким образом сурьмяный электрод рекомендуется для потенциометрического титрования кислот-оснований.

Биметаллические системы электродов. Работа с системой электродов — водородный и каломельный электроды или платина — каломельный электрод, в условиях заводских лабораторий при проведении массовых анализов, представляет ряд неудобств.

В настоящее время изучено большое количество возможных систем, которые состоят из двух несходных металлических электродов. Однако не все такие системы имеют преимущества простоты, экономичности и быстроты. Хотя известный исследователь в области электрохимии Эрих Мюллер высказывает опасения относительно надежности применения биметаллических систем, однако ряд исследований над системами платина — нормальный каломельный электрод и платина — вольфрам в целом ряде параллельных титрований перманганата, бихромата, ванадиевой кислоты — сернокислой закисью железа, серноватистокислого натрия — иодом показали, что метод титрования с биметаллической системой электродов несколько не уступает в смысле точности методу с системой электродов платина — нормальный каломельный электрод; в то же время биметаллическая система оказалась чрезвычайно чувствительной и удобной в обращении.

В своих исследованиях методов определения ванадия, марганца, хрома, никеля, хлоридов, мы проверили целый ряд биметаллических систем и нашли, что весьма чувствительными и удобными являются системы электродов: платина — вольфрам, платина — графит (или карборунд), серебро — графит (или карборунд).

Для определения марганца мы пользуемся системами платина — вольфрам, или платина — графит; для хрома и ванадия платина — вольфрам; для никеля и хлоридов серебро — графит (карборунд).

Платиновый электрод представляет собой блестящую платиновую проволоку диаметром 0,2—0,3 мм, которую для удобства работы следует намотать на стеклянную палочку длиной около 150 мм и соединить клеммой со звонковым проводом.

Вольфрамовый электрод мы применяем в виде проволоки диаметром 0,3—0,5 мм, которая также навивается спиралью на вторую стеклянную палочку. Чистую вольфрамовую проволоку можно получить от «Электrozавода» (Москва) или завода «Светлана» (Ленинград). В крайнем случае можно использовать спираль из 500-ваттной электрической лампочки. С такой спиралью автор провел целый ряд работ и получил вполне хорошие результаты.

Серебряный электрод лучше применять в виде толстой (диаметром 2—3 мм) проволоки, которая при помощи клеммы соединяется с медным проводом.

Карборундовый электрод. Очень удобным по своей прочности и чувствительности является карборундовый электрод. В качестве такого электрода мы пользуемся сплошным, без внутреннего канала, обломком карборундового (силитового) стержня от лабораторной электропечи (диаметр стержня около 6 мм, длина около 150 мм). Утолщенные части стержня (муфты) нужно удалить, осторожно надавливая их в слесарных тисках или опусканием раскаленных концов в холодную воду.

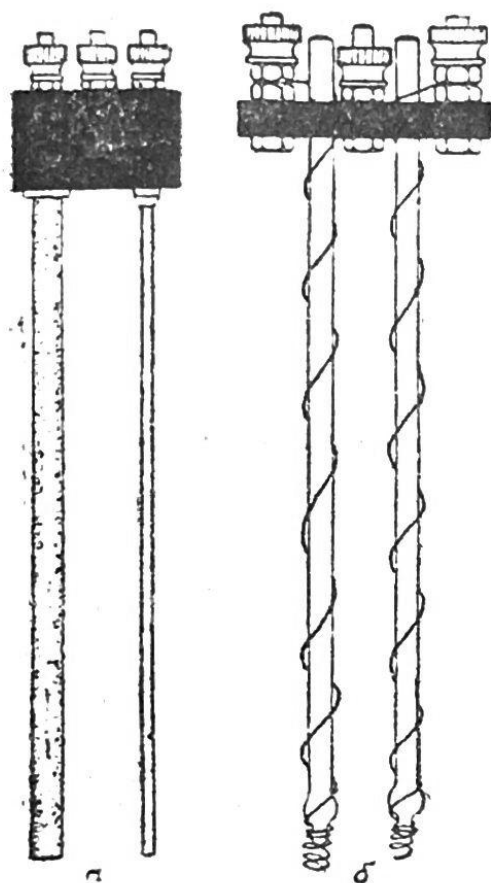
Освобожденная от муфты часть стержня очищается: верхний конец электрода покрывается расплавленным мягким припоем (олово или третник) для соединения с концом звонкового провода — такой способ соединения гарантирует прочность контакта, что очень важно при производстве электрометрических титрований.

В качестве графитового электрода мы применили графитовый стержень из обыкновенного канцелярского карандаша. Для того чтобы освободиться от дерева, карандаш помещается в стакан с горячей водой, и тогда дерево легко отделяется. Освобожденный таким образом графитовый стержень осторожно прокаливается до полного удаления связующего вещества. Такие стержни очень чувствительны, но, к сожалению, ломки.

Электродной мастерской нашего завода изготовлены графитовые стержни диаметром 6 мм, длиной 150 мм, которые оказались вполне пригодными для целей потенциометрических

титрований. Аналогично карборундовым стержням, верхний конец графитового электрода покрывается слоем припоя. Последняя операция очень проста и не сложна. Заключается она в следующем: мягкий припой (олово или лучше третник) расплавляется в подходящем сосуде), например в железном тигле), затем нагрев прекращается, и в расплавленную массу по мере ее охлаждения время от времени погружается конец графитового стержня (электрода). Не трудно уловить момент, когда сплав начинает хорошо прилипать к стержню. На конце стержня образуется слой застывшего сплава, к которому потом легко припаять медный провод. Таким путем создается вполне надежный контакт. Неровности застывшего припоя заглаживаются нагретым паяльником.

На фиг. 10 приведен общий вид соединения электродов. Электроды в виде проволок (платина, вольфрам) удобнее закреп-



Фиг. 10. Общий вид соединения электродов: а) карборунд—серебро; б) платина—вольфрам.

лять на стеклянных палочках диаметром около 3 мм, длиной 150 мм. Стеклянные палочки верхними концами вставляются в отверстия эбонитовой или бакелитовой пластинки. Электроды соединяются с медным звонковым проводом при помощи легких клемм. Следует обратить внимание на то, чтобы платиновая и вольфрамовая проволоки были закреплены таким образом, чтобы их концы не подвергались надломам. Особенно нужно заботиться о чистоте и плотности соединений (контактов); неправильная работа системы, выражающаяся обычно в неустойчивом положении стрелки гальванометра во время титрования, зависит главным образом от недостаточно плотного контакта в соединениях, кроме того необходимо заботиться о чистоте электродов и оберегать их от загрязнения. После каждого

титрования электроды промываются дистиллированной водой из промывалки или погружением в стакан с водой. После работы следует оставлять их также погруженными в чистую дистиллированную воду. Карборундовый электрод после промывания достаточно закрыть стеклянной пробиркой для предохранения от пыли и других загрязнений.

Индикаторный прибор. В качестве индикаторного прибора для потенциометрических титрований можно применять гальванометры Физического института Ленинградского университета. Наша практика показала, что весьма удобным и чувстви-

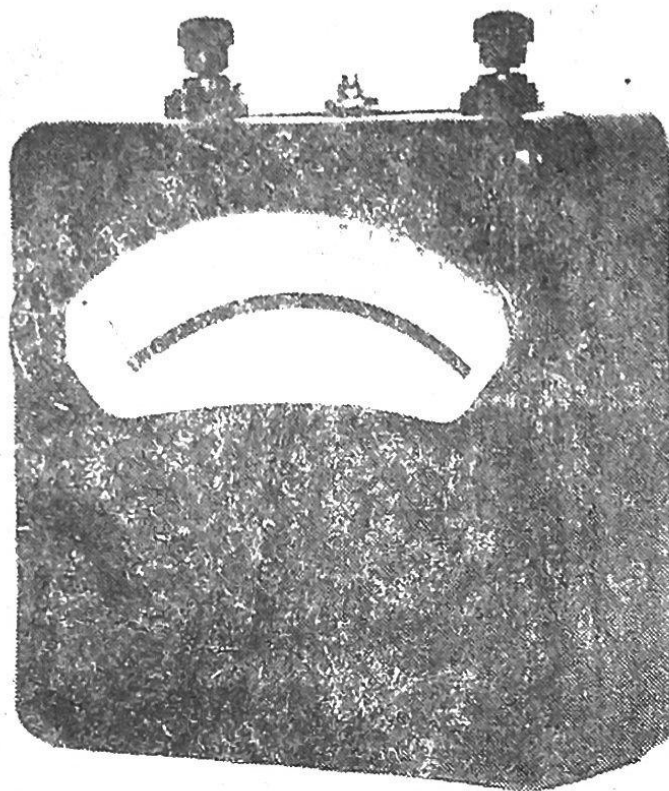
тельным прибором является стрелочный милливольтметр (пирометр) для измерения высоких температур порядка $600\text{--}1600^\circ$ со шкалой на $16\text{--}17\text{ мв}$ (фиг. 11). При пользовании такими приборами требуется соблюдение некоторых элементарных правил, обеспечивающих долгосрочную их работу: стрелку прибора по окончании работы нужно обязательно закрепить при помощи винта (арретира) или соответствующего приспособления в зависимости от типа милливольтметра; особенно необходимо соблюдать это правило при переносе прибора в место хранения; оставлять стрелку незакрепленной во время более или менее продолжительных перерывов не следует.

Элементы. В качестве внешнего источника э. д. с. могут быть использованы сухие и водоналивные элементы Московского элементного завода «Мосэлемент», например водоналивной элемент тип 3в, с э. д. с.

$1,45\text{ в}$ (фиг. 12). Способ зарядки и хранения описан в инструкции, напечатанной на этикетке каждого элемента (или сухой элемент воздушной деполяризации типа ВД—ВЭИ с э. д. с. около $1,30\text{ в}$. Можно, конечно, воспользоваться и другими подобными элементами с э. д. с. около $1,50\text{ в}$.

Для включения в гальваническую цепь обычно достаточно одного такого элемента, но в некоторых случаях удобнее включать в цепь два элемента параллельно. Подобные элементы работают вполне исправно продолжительное время. При значительном истощении их нужно заменить новыми.

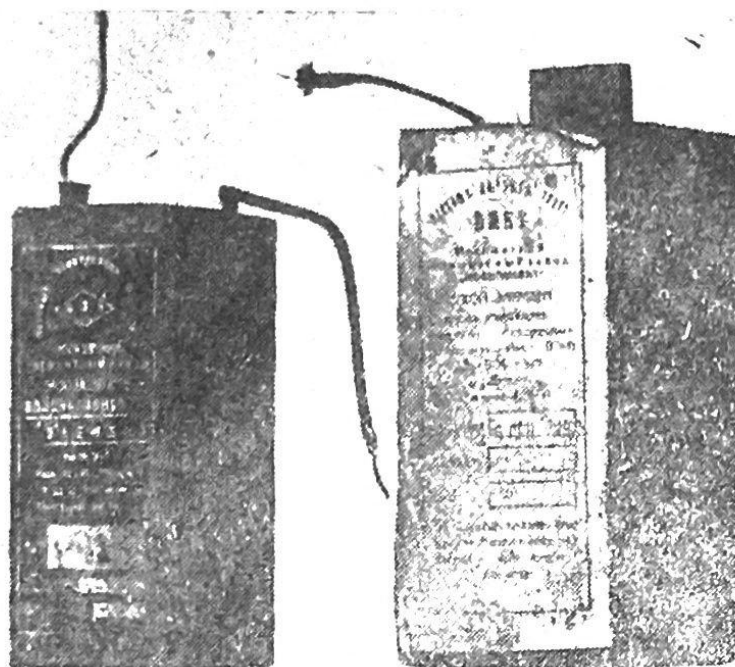
Дополнительное сопротивление. Для того чтобы стрелка индикаторного прибора при некомпенсационном потенциометрическом титровании заняла на шкале к началу титрования соответствующее положение, при котором она делает наиболее отчетливый скачок при достижении эквивалентной точки, необходимо включить дополнительное сопротивление. Величина требуемого сопротивления определяется опытным путем и зависит от подобранной для данной реакции пары электродов и



Фиг. 11. Милливольтметр для измерения высоких температур.

индикаторного прибора. Обычно требуется сопротивление порядка 20 000 — 50 000 ом, реже 80 000 ом.

Основное требование, предъявляемое к включенному в цепь добавочному сопротивлению, заключается в том, чтобы оно не подвергалось значительным колебаниям, а оставалось более



Фиг. 12. Водоналивной и сухой элементы завода «Мосэлемент».

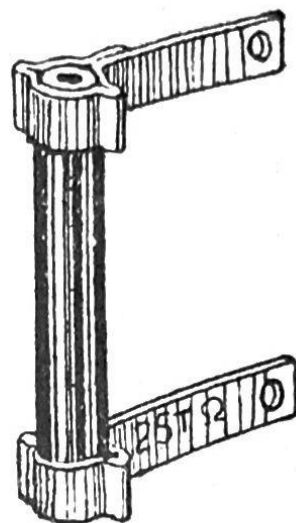
или менее постоянным. Наиболее простыми и доступными сопротивлениями являются жидкостные. В стеклянную пробирку, заполненную слабым раствором сернокислой меди, через каучукую пробку вводятся две медных проволоки; при чем одна из проволок в верхней своей части изолирована стеклянной трубкой. Меняя расстоя-

ние между концами проволок, можно подобрать требуемое сопротивление, после чего следует залить парафином все отверстия, чтобы предохранить раствор сернокислой меди от испарения.

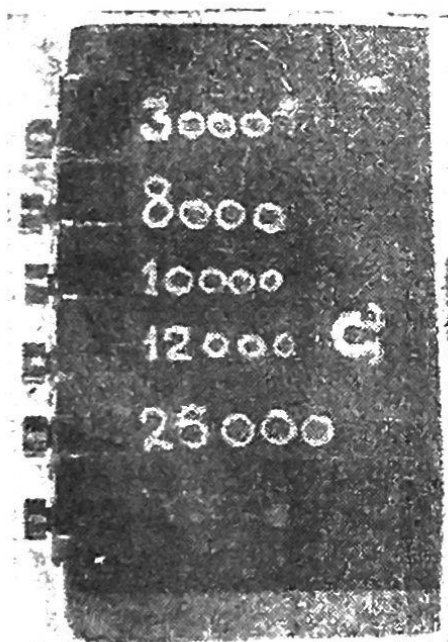
Более устойчивым является сопротивление с раствором (0,05 %) борной кислоты, в которую введены две платиновых спирали.

Довольно простые и удобные сопротивления могут быть изготовлены по следующему способу: эбонитовая или графитовая пластинка измельчается в тонкий порошок, который в определенной пропорции смешивается с графитовым порошком. К этой смеси прибавляется глицерин в таком количестве, чтобы образовалось довольно густое тесто. Вся масса хорошо перемешивается. Стеклянная трубка с внутренним диаметром 5—10 мм, длиной около 50 мм плотно набивается полученной массой, при чем оставляется место для каучуковых пробок. Полые концы трубки плотно закрываются двумя каучуковыми пробками с отверстиями. В эти отверстия пропускаются концы медной проволоки диаметром около 1 мм. Вдвигая и выдвигая проволоку, подбирают нужную величину сопротивления. Чем ближе сойдутся концы проволоки, тем меньше будет сопротивление. Максимальная величина такого сопротивления зависит от плотности набивки массой и от взятой пропорции составных частей.

В настоящее время имеются в продаже в магазинах радиопринадлежностей готовые сопротивления¹ в 20 000, 25 000, 30 000 ом и выше (фиг. 13), которые представляют собой фарфоровые трубки, покрытые слоем графита, защищенного слоем изоляции, с медными контактами на концах. Такое сопротивление впрочем не трудно приготовить: фарфоровая трубка диаметром 2—3 мм, длиной около 40 мм, покрывается слоем смоляного лака, после чего подвергается нагреванию при различных температурах; в зависимости от температуры и продолжительности нагрева можно получить сопротивления различных величин; слой лака покрывается жидким стеклом. К концам трубки прикрепляются медные контакты.



Фиг. 13. Готовое сопротивление на 25 000 ом.



Фиг. 14. Общий вид высокоомного сопротивления.

Отдельные сопротивления в 10 000, 20 000 ом и т. д., изготовленные тем или иным способом, при помощи проводочных соединений собираются по той или иной схеме и помещаются в фибровый ящик (фиг. 14) или широкогорлую склянку (фиг. 15) с каучуковой пробкой, через которую выведены отдельные провода и закреплены клеммами. Благодаря такому устройству сопротивление изолируется от влияния колебаний температуры и влажности и хорошо сохраняется в течение ряда лет, обеспечивая бесперебойную работу аппаратуры.

Достаточно точность градуировки отдельных секций до 1000—2000 ом. Пользуясь схемой, изображенной на фиг. 16, можно из четырех секций в 10 000, 15 000, 20 000 и 30 000 ом скомбинировать и включить в цепь следующие величины сопротивлений:

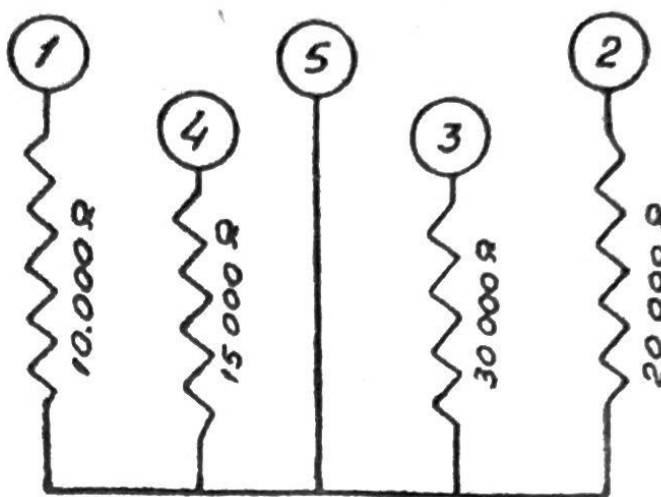
1—5	10 000	4—5	15 000	2—3	50 000
2—5	20 000	1—1	30 000	2—4	35 000
3—5	30 000	1—4	25 000	3—4	45 000

Конечно, можно построить и иную схему соединения отдельных секций (соединяя, например, часть сопротивлений параллельно) и, таким образом, получить другие значения общего сопротивления схемы (фиг. 17).

¹ Сопротивления Каминского.



Фиг. 15. Общий вид высокоомного сопротивления простейшего типа.

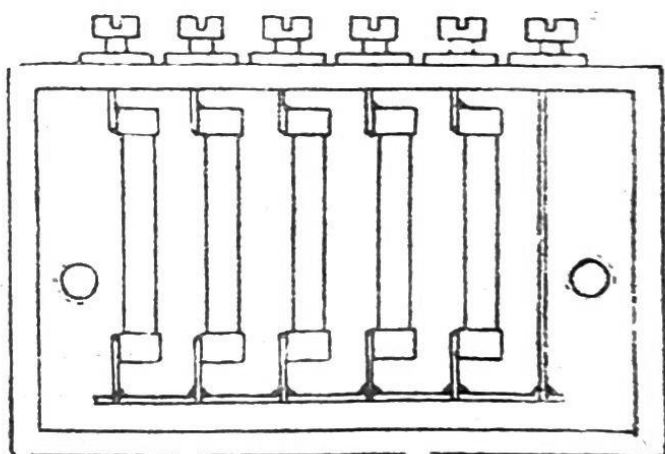


Фиг. 16. Схема высокоомного сопротивления.

Переключатель. В некоторых случаях для бесперебойного производства титрований при одном и том же приборе необходимо бывает включить в цепь переключатель.

Так, например, при определении марганца, хрома и ванадия методом потенциометрического титрования при системе электродов платина—вольфрам в одном случае роль индикаторного электрода выполняет платина, а в другом — вольфрам. Поэтому, после того как оттитрован марганец, необходимо изменить полюсы электродов, чтобы иметь возможность титровать хром. Это достигается при помощи простейшего переключателя, схема которого показана на фиг. 18. Имея несколько клемм и эбонитовую пластинку, не трудно изготовить переключатель самому. Вполне возможно приготовить переключатель и из парафина, хотя последний и менее практичен.

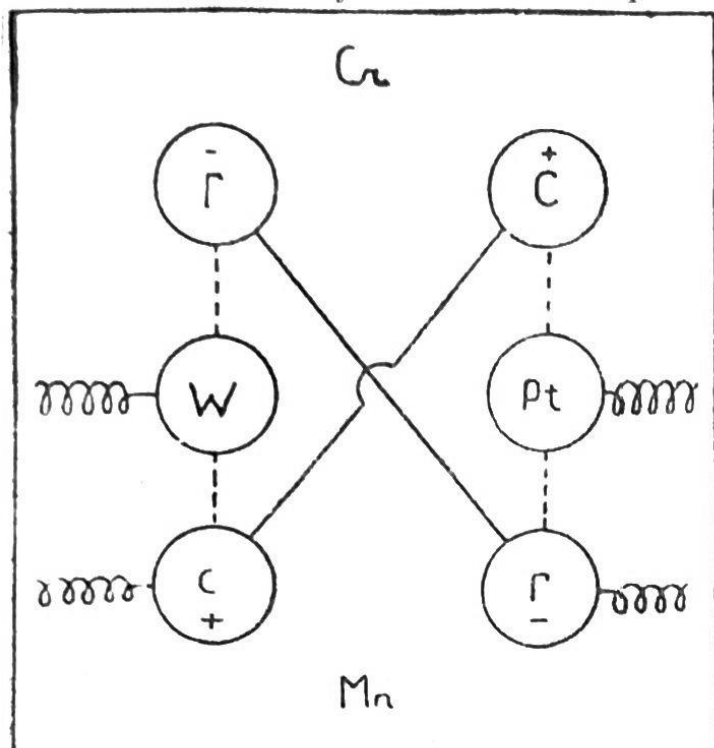
Мешалки. Во время потенциометрического титрования раствор должен равномерно и достаточно энергично перемешиваться. При наличии небольшого мотора (1/100 л. с.) не трудно устроить мешалку по типу применяемых при электролизе. Довольно удобны также электрические мешалки Фишера для электролиза. К штативу этой мешалки, на котором посажен мотор, можно устроить держатель для двух бюреток, благодаря чему система делается весьма компактной и удобной для производства титрования. В настоящее время имеются в продаже небольшие моторы советского производства, которые не трудно приспособить для потенциометрических титрований. Следует брать моторы с 2000 об/мин., пользуясь реостатом для регулирования скорости перемешивания. К сожалению, такие моторы не снабжены шарикоподшип-



Фиг. 17. Один из способов соединения отдельных секций сопротивлений.

никами и рассчитаны на горизонтальное положение вала, вследствие чего они работают очень неравномерно и часто выходят из строя.

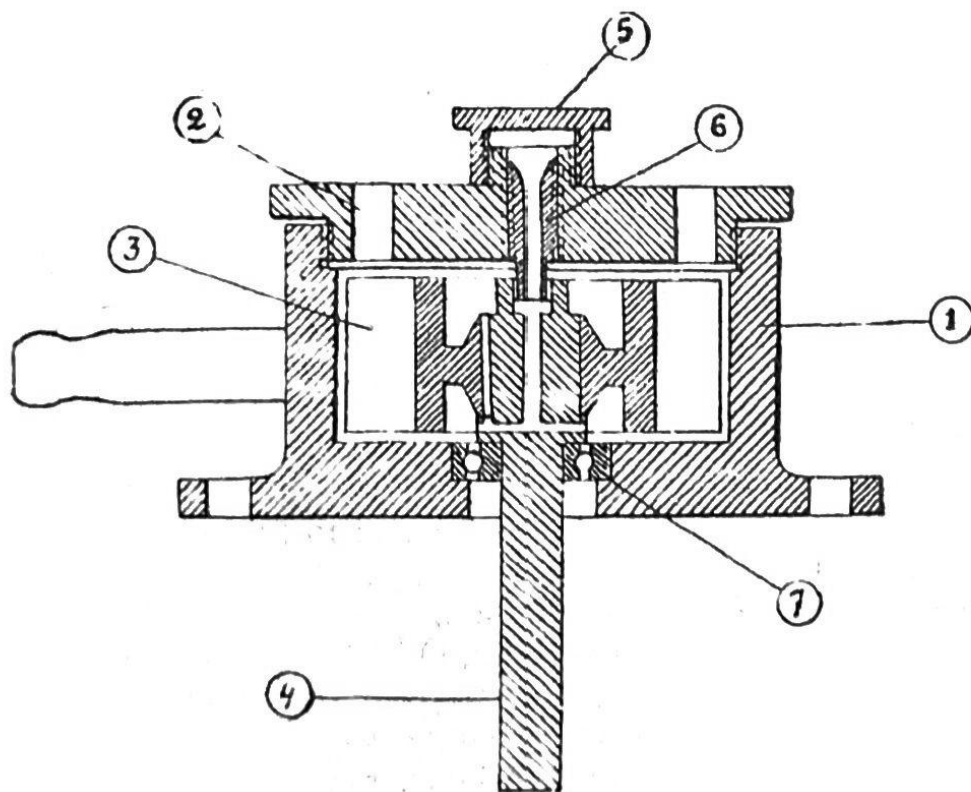
Кроме электрических мешалок, для перемешивания растворов можно пользоваться и турбинками — водяными (Рабе, Рабе-Матлок), и воздушными (Дафера), работающими сжатым воздухом. В большинстве случаев как электрические, так и водяные и воз-



Фиг. 18. Схема переключателя.

душные мешалки имеют горизонтальный вал, действующий через передачу.

В виду затруднений, которые испытывают некоторые лаборатории в отношении приобретения электрических мешалок, можно рекомендовать простую турбинную мешалку, сконструированную автором для работы сжатым воздухом (фиг. 19). Устройство такой мешалки очень простое. На обыкновенный лабораторный штатив надевают держатели: один



Фиг. 19. Воздушная турбиномешалка.

к подставкам для стаканов, другой — для турбинки, электродов и бюреток, и третий — для верхних концов бюреток. К турбинке подводится сжатый воздух давлением в 2—3 ат от общей воздухоудувной сети. Скорость вращения мешалки регулируется поворотами крана, соединенного плангами с одной стороны с воздухоудувной сетью, с другой — с корпусом турбинки. Для удобства работы кран помещается на рабочем столе, слева от лаборанта.

Провода. Для соединения отдельных частей потенциометрической системы лучше пользоваться одножильными медными изолированными проводами сечением около 1 мм². Работа с такими проводами надежнее, чем с многожильными, надломы отдельных жилок которых часто вызывают неполадки при титровании. Для присоединения концов провода следует пользоваться небольшими клеммами.

III. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЙ

Литература по применению различных методов потенциометрического титрования весьма обширна. Предложено много весьма интересных и оригинальных способов для определения отдельных элементов в самых разнообразных материалах, разрешающих задачу анализа значительно проще, быстрее и с большей точностью, чем это достигалось обычными методами технического анализа. К сожалению, многие из предложенных методов, являясь весьма ценными для научно-исследовательских работ, не могут быть использованы для повседневной массовой работы в производственных условиях, так как требуют довольно сложной аппаратуры и различных приспособлений, не всегда доступных пока заводской лаборатории. Необходимо также отметить, что в силу приведенных соображений освоение и внедрение в практику наших заводских лабораторий методов потенциометрических титрований подвигается чрезвычайно медленно. Поэтому здесь, не претендуя на полноту, мы даем описание только некоторых случаев применения потенциометрического титрования, непосредственно нами проработанных и проверенных в течение ряда лет в условиях цеховых лабораторий, в надежде, что наш практический опыт окажется полезным в деле скорейшего освоения потенциометрии.

1. РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Классическим индикаторным электродом в реакциях нейтрализации является водородный электрод. Однако работа с таким электродом обычно сопряжена с значительными техническими неудобствами. Кольтгоф¹ отмечает, что работа водородного электрода нарушается кислородом, влияние которого в щелочах больше, нежели в нейтральных или слабокислых средах; присутствие воздуха делает потенциал водородного электрода непосто-

¹ Кольтгоф и Фурман, Потенциометрическое титрование, ОНТИ, 935, стр. 170—180.

янным. В виду того что окислительные агенты восстанавливаются водородным электродом, нельзя производить измерения рН и в присутствии таких веществ, как соли окисного железа, бихромат, азотная кислота и т. д.

При реакциях нейтрализации, титрование особенно усложняется в тех случаях, когда титруемый раствор содержит различные количества таких веществ, как глицерин и хроматы, особенно, когда мы имеем дело с окрашенными жидкостями. Наши опыты с применением целого ряда систем электродов, рекомендуемых исследователями, в этом случае не дали положительных результатов. Некоторое исключение составила система электродов платина — графит. Кольтгоф указывает на работу Брюнниха¹, который употреблял для реакции нейтрализации элемент, состоящий из платинового и графитового электродов. Брюнних пользовался своей системой для титрования сильных кислот, а также фталевой, молочной, лимонной, уксусной, фосфорной и борной кислот и буры. Применяя эту систему для титрования водного раствора щелочи соляной кислотой, мы получили вполне удовлетворительные результаты.

Однако, когда мы испробовали титрование щелочи в присутствии хромата (2% хромовокислого калия), то получить отчетливого скачка при описанной системе не могли. Поэтому мы обратились к подысканию других пар электродов. После целого ряда попыток мы нашли следующую комбинацию, которая оказалась весьма чувствительной не только в чисто водных растворах, но также в присутствии глицерина и окислителя (хромата). Устройство заключается в следующем: платиновый электрод, погруженный в испытуемый раствор, через высокоомное сопротивление 30 000 ом, соединен с плюсом двух параллельно включенных элементов с э. д. с. 1,30 в; минус элементов соединен с минусом индикаторного прибора (пирометр); плюс прибора соединен с карборундовым электродом, погруженным в насыщенный раствор хлористого калия, который при помощи электролитического ключа соединялся с титруемым раствором. При содержании в растворе 0,0412 г едкого натра мы нашли: 0,0408; 0,0401; 0,0408 г. NaOH.

Введение в раствор хромата и глицерина не отразилось на отчетливости титрования. Замена карборундового электрода графитовым в этой схеме, при титровании щелочи в присутствии хромата, не дала удовлетворительных результатов.

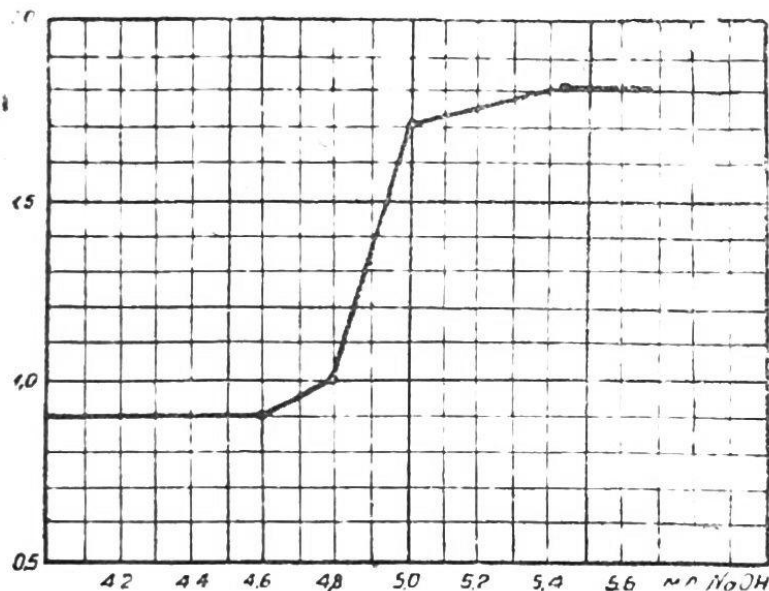
Здесь следует отметить, что введение в раствор соляной кислоты хромовокислого калия (от 0,5 до 4 %) при титровании щелочи в присутствии глицерина и хромата с системой платина — карборунд несколько увеличивало отчетливость скачка. Для проверки была взята щелочная глицериновая смесь в присутствии хромовокислого калия, которая титровалась 0,1*n* раствором соляной кислоты, содержащей 2% хромовокислого калия. Полученные результаты вполне удовлетворительны. При содержании в титруемом растворе более 10% глицерина конец реак-

¹ J. C. Brännich, J. Ind. Eng. Ch., 17, 631, 1925.

ции менее отчетлив, так как стрелка прибора не дает резкого скачка.

Далее нами были поставлены опыты по титрованию кислоты (соляной и серной) раствором едкого натра в тех же условиях. При титровании водных растворов (т. е. в отсутствии глицерина и окислителя) скачок потенциала при достижении пункта эквивалентности оказался более отчетливым. Сравнивая кривые двух титрований — 0,1*n* раствора едкого натра с соответствующим раствором соляной кислоты и наоборот, мы нашли во втором случае более резкий излом кривой вблизи эквивалентной точки. Это обстоятельство дает возможность проведения обратного контрольного титрования отмеренного избытка кислоты раствором щелочи.

При добавлении к 0,1*n* раствору соляной кислоты хромовокислого калия и глицерина (последнего до 10% к начальному объему титруемого раствора) были получены также вполне удовлетворительные результаты. При содержании соляной кислоты в титруемом растворе 0,018 г мы нашли: в присутствии хромовокислого калия — 0,0176, 0,0176, 0,0180, 0,0180 г HCl; в присутствии глицерина — 0,0183, 0,0180 г HCl. Весьма отчетливо идет также титрование серной кислоты.



Фиг. 20. Кривая титрования 0,1*n* соляной кислоты едким натром.

Необходимо однако отметить, что при титровании в присутствии глицерина лучше не пользоваться добавочным сопротивлением, соединяя платиновый электрод непосредственно с плюсом элемента. В тех случаях, когда работа ведется со свежезаряженным водоналивным элементом (э. д. с. 1,45), вполне доста-

точно одного элемента. При истощении элементов (что бывает при продолжительном их использовании) можно включать в цепь по два элемента параллельно, как это мы делали в самом начале нашей работы. Результаты титрования раствора соляной кислоты 0,1*n* раствором едкого натра приведены на фиг. 20.

ИНСТРУКЦИЯ

для потенциометрического титрования щелочи или сильной кислоты в глицериновой смеси в присутствии хромата.

Сущность метода. Раствор едкой щелочи (сильной кислоты), независимо от окраски, в присутствии глицерина и

окислителя (хромата) титруется потенциометрически стандартным раствором соляной кислоты (щелочи) при системе электродов платина — карборунд.

Схема потенциометрической системы. Платиновый электрод, погруженный в титруемый раствор в виде блестящей проволоки толщиной 0,2 мм, через высокоомное сопротивление 30 000 ом соединяется с плюсом двух параллельно соединенных элементов (1,30 в); минус элемента соединяется с минусом индикаторного прибора (стрелочный пирометр со шкалой на 16 мв); плюс прибора соединяется с карборундовым электродом, погруженным в насыщенный раствор хлористого калия, который в свою очередь соединяется с титруемым раствором при помощи электролитического ключа.

Р е а к т и в ы: 1) 0,1*n* раствор соляной кислоты.

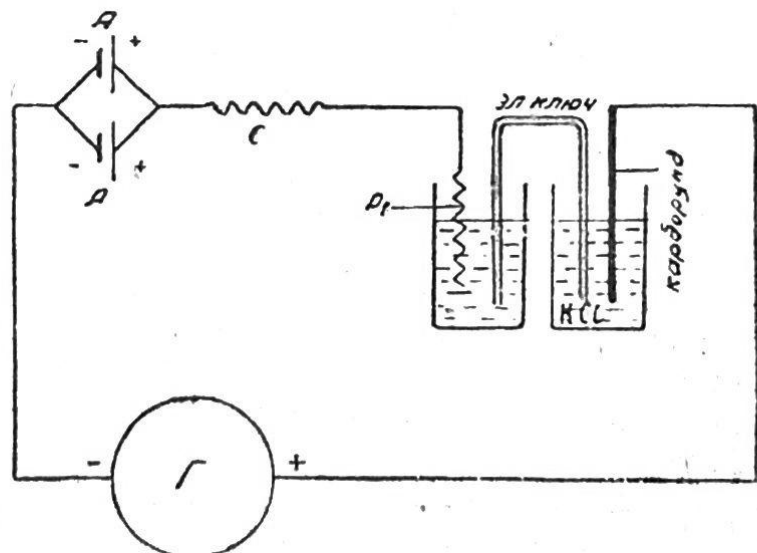
2) Насыщенный раствор химически чистого хлористого калия.

3) 0,1*n* раствор едкого натра.

Установка титра стандартного раствора соляной кислоты производится потенциометрически по раствору химически чистого едкого натра, который одновременно устанавливается по стандартному раствору серной кислоты (фиксанал).

П о р я д о к а н а л и з а. 20 мл испытуемой жидкости, отмеренные при помощи бюретки, помещают в стакан емкостью в 300 мл, добавляют 80 мл холодной дистиллированной воды и включают в цепь для потенциометрического титрования. Освобождают стрелку индикаторного прибора и дают полный ход мешалке. Стрелка прибора занимает определенное положение на шкале (около 4—5 мв) и остается неподвижной. Из бюретки каплями, со средней скоростью, начинают приливать стандартный раствор соляной кислоты. Стрелка прибора вначале делает медленное движение влево. При приближении к точке эквивалентности стрелка делает свободное, без остановок, движение в ту же сторону. В этот момент нужно прекратить приливание соляной кислоты. Стрелка прибора останавливается. Отметив число миллилитров соляной кислоты, снова приливают одну каплю реагента. Если стрелка остается покойной, то реакция нейтрализации закончена. Если же стрелка даст еще отклонение на несколько делений, то нужно считать количество миллилитров реагента по последнему отсчету.

Р а с ч е т: 1 мл соляной кислоты соответствует 0,004 г едкого натра. Если на 20 мл испытуемого раствора пошло 4,9 мл



Фиг. 21. Схема соединения приборов при реакции нейтрализации.

раствора соляной кислоты, то в жидкости содержится $0,004 \times 4,9 \times 5 = 0,098\%$ едкого натра.

О с о б ы е з а м е ч а н и я .

1. После каждого титрования мешалку и платиновый электрод промывать горячей водой, не затрагивая, однако, электролитического ключа. Перед началом работ платиновый электрод следует промыть слабым раствором соляной кислоты, а затем горячей водой до нейтральной реакции.

2. После работы оба конца электролитического ключа должны сохраняться погруженными в насыщенный раствор хлористого калия.

3. Если со временем на поверхности карборундового электрода появится зеленоватый налет, необходимо электрод промыть в слабом растворе соляной кислоты и затем несколько раз водой до нейтральной реакции промывной воды.

4. При ежедневной массовой работе, через оттянутый конец электролитического ключа с течением времени начинает постепенно диффундировать испытуемый раствор, вследствие чего работа системы нарушается. Тогда необходимо заменить ключ свежим.

5. Необходимо тщательно следить за плотностью контактов.

6. Карборундовый стержень после работы оставлять в растворе хлористого калия не рекомендуется: его следует достать из раствора, хорошо промыть и поместить в сухую пробирку для предохранения от загрязнений.

2. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

1) Определение хлоридов

Потенциометрическому титрованию галоидов посвящено много исследований, при чем изучены и некоторые биметаллические системы. В частности Кларк¹ воспользовался биметаллической системой, состоявшей из серебряного и амальгмированного серебряного электродов. Если эти оба электрода погрузить в раствор хлорида, подлежащий титрованию, то э. д. с. оказывается практически постоянной, пока не произойдет отклонения вблизи конечной точки: получается острый излом кривой, после чего электродвижущая сила опять становится постоянной.

Согласно Кларку этим способом можно определять галоиды очень точно. Величина скачка равняется 30—40 мв. Амальгмирование электрода производится посредством полировки его наждачной шкуркой и натиранием ртутью при помощи ваты на стеклянной палочке под слоем разбавленной азотной кислоты.

Для титрования хлоридов мы применили систему электродов: серебро—графит (карборунд). Для изучения условий и точности титрования хлоридов при этой системе были изготовлены точные 0,01*n* растворы соляной кислоты и азотнокислого серебра. Порядок титрования был принят следующий: к 150 мл дистиллированной воды, подкисленной двумя каплями азотной кислоты ($D^2=1,2$), добавлялось при помощи бюретки точно опре-

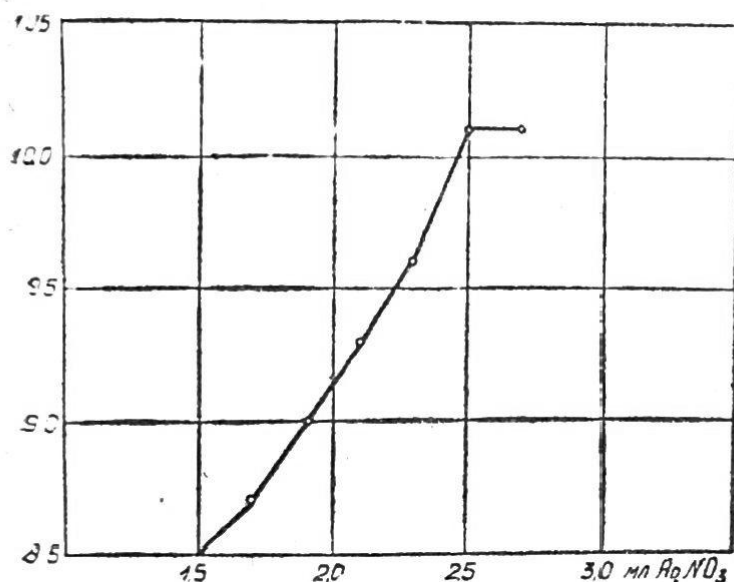
¹ W. Clark, J. Chem. Soc., London, 1926.

² D — удельный вес.

деленное число миллилитров 0,01*n* раствора соляной кислоты, после чего производилось потенциометрическое титрование 0,01*n* раствором азотнокислого серебра.

Кривая титрования 0,01*n* соляной кислоты раствором азотнокислого серебра приведена на фиг. 22.

Из фиг. 22 видно, что во время титрования стрелка индикаторного прибора делает равномерные скачки (движется вправо по шкале); более значительный скачок потенциала 9,6 до 10,1 деления шкалы имеет место в интервале от 2,3 до 2,5 мл азотнокислого серебра. Максимум значения $-\frac{\Delta E}{\Delta C}$ соответствует 2,4 мл азотнокислого серебра.



Фиг. 22. Кривая титрования 0,01*n* соляной кислоты раствором азотнокислого серебра.

Величина скачка при точке эквивалентности и последующая остановка стрелки (или очень слабое движение) являются достаточно осязательными признаками конца титрования. Таким образом, из этих указаний для целей серийного титрования мы сделали такой практический вывод: при достаточно быстром, но без разбрызгивания размешивании титруемого раствора

редкими каплями приливаем из бюретки раствор азотнокислого серебра; при этом стрелка индикаторного прибора делает равномерные, но незначительные движения по шкале; при достижении точки эквивалентности скачок более значительный и достаточно отчетливый; далее стрелка делает остановку.

Согласно указаниям Э. Лаңга и Шварца¹ во время титрования необходимо поддерживать низкую температуру (0°). Поэтому мы проверили влияние температуры и концентрации раствора. Для этого мы к общему объему (150 мл) добавляли от 10 до 0,5 мл 0,1*n* раствора соляной кислоты, меняя температуру от плюс 4° до плюс 30°.

Опыты показали, что изменения температурных условий титрования в указанных пределах не оказали сколько-нибудь заметного влияния на результаты определения хлорида. Что же касается влияния концентрации раствора, то более отчетливый конец титрования был получен в пределах от 0,03 до 0,2% хлора. За пределами этого интервала титрование делается несколько затруднительным.

¹ E. Lange u. E. Schwarz, Z. Elektrochem., 32, 240, 1926.

Результаты определения хлоридов в едком натре и глицерине приведены в табл. 2.

Таблица 2

№№	Навеска (в г)	Израсходо- вано раство- ра азотно- кислого серебра (в мл)	Содержание хлора (в ‰)
Импортный едкий натр			
1	14,4060	0,9	0,0022
2	11,2392	0,6	0,0019
3	11,0130	0,6	0,0019
Отечественный едкий натр			
1	0,1616	0,6	0,1308
2	0,1616	0,6	0,1308
3	0,1616	0,7	0,1537
4	1,6164	6,9	0,1515
5	1,6164	6,9	0,1515
6	1,6164	7,4	0,1569
Глицерин			
1	11,7240	0,9	0,0027
2	11,5524	0,8	0,0024
3	11,5620	0,9	0,0025

ИНСТРУКЦИЯ для определения хлоридов

Сущность метода. В слабокислом растворе хлориды осаждаются раствором азотнокислого серебра.

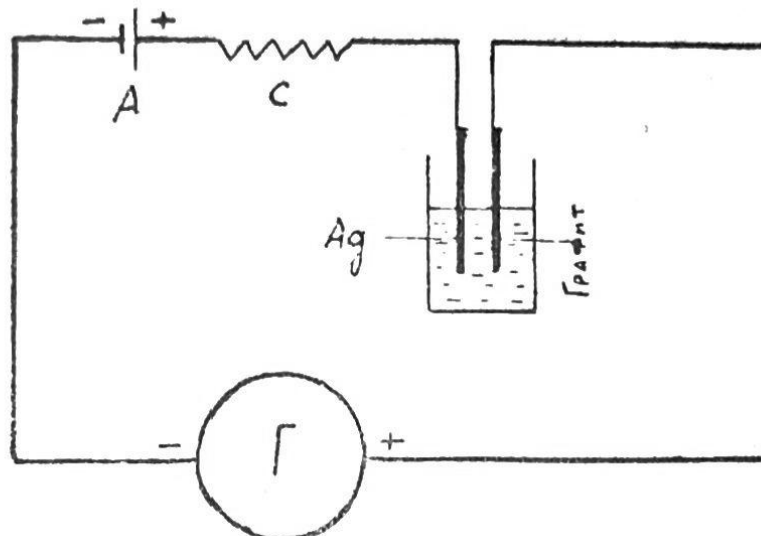
Реакция: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$.

Индикаторный электрод: серебряная проволока.

Электрод сравнения: графитовый или карборундовый стержень.

Схема потенциометрической системы. Серебряный электрод через высокоомное сопротивление соединяется с плюсом элемента; минус элемента соединяется с минусом индикаторного прибора; плюс прибора соединяется с карборундовым (графитовым) электродом (фиг. 23).

Растворы реактивов: 0,01*n* раствор азотнокислого серебра. 1,7 г азотнокислого серебра растворить в одном литре воды. Титр устанавливается потенциометрически по 0,01 *n* соляной кислоте (фиксанал). Если не имеется фикса-нала, то титр устанавливается по 0,01*n* раствору химически чистого хлористого калия (или натрия).



Фиг. 23. Схема соединения приборов для титрования хлоридов и никеля.

Установка титра раствора азотнокислого серебра методом потенциометрического титрования производится следующим образом: отмерить в титровальный стакан при помощи бюретки 10 мл 0,01*n* раствора соляной кислоты, добавить 150 мл воды и две капли азотной кислоты ($D=1,2$) и титровать потенциометрически раствором азотнокислого серебра; конец титрования — значительный скачок стрелки индикаторного прибора с последующей остановкой. Среднее выводится из трех параллельных титрований.

Порядок анализа для определения хлоридов в едком натре: В виду высокой чистоты импортного едкого натра для анализа берется в бюксе с притертой крышкой навеска в 10—15 г, которая затем растворяется в 100 мл дистиллированной воды; раствор нейтрализуется азотной кислотой ($D=1,2$) до слабокислой реакции, доводится до общего объема 150 мл и титруется 0,01*n* раствором азотнокислого серебра, титр которого потенциометрически установлен по 0,01*n* раствору соляной кислоты.

При анализе отечественного едкого натра подготовка раствора ведется следующим образом: навеска в 15—16 г (в бюксе с притертой крышкой) растворяется в мерной колбе на 300 мл, откуда берется при помощи бюретки 10 мл в титровальный стакан; раствор нейтрализуется азотной кислотой ($D=1,2$) до слабокислой реакции, объем доводится до 150 мл и титрование производится тем же порядком.

Порядок анализа для определения хлоридов в глицерине. Для определения хлоридов в глицерине взять пипеткой 10 мл глицерина в предварительно взвешенную бюксу с пришлифованной крышкой и взвесить (точно). После этого смыть глицерин дистиллированной водой в титровальный стакан, довести объем водой до 150 мл, подкислить азотной кислотой ($D=1,2$) до слабокислой реакции (на лакмус), и титровать 0,01*n* раствором азотнокислого серебра.

Порядок анализа для определения хлоридов в коже. Для определения хлоридов в коже, двухграммовую навеску измельченной кожи внести в мерную колбу на 200 мл, добавить 20 мл 15-проц. химически чистого едкого натра и кипятить на слабом пламени горелки (или на плите) до полного растворения кожи. После охлаждения раствор разбавить 50 мл воды, подкислить избытком (до 1 мл) азотной кислоты ($D=1,2$) и вновь кипятить 10—15 минут, затем раствор охладить, довести до метки дистиллированной водой и отфильтровать через сухой фильтр. Для титрования взять 100 мл раствора и титровать потенциметрически 0,01*n* раствором азотнокислого серебра.

Во всех случаях титрования хлоридов необходимо производить параллельно титрование пустой пробы для внесения поправки.

3. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

1) Определение никеля в сталях, бронзах и других сплавах

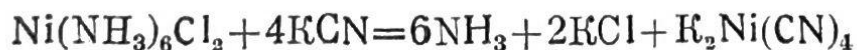
Наиболее распространенными методами определения никеля в лабораториях металлопромышленности являются весовой (осаждение диметилглиоксимом), объемный — цианометрический и потенциметрический.

Весовой метод Чугаева—Брунка осаждения никеля спиртовым раствором диметилглиоксима в слабоаммиачной среде в виде осадка состава $C_8H_{14}N_4O_4Ni$ имеет два варианта.

Первый вариант, предложенный Брунком, заключается в том, что осадок никельдиметилглиоксима высушивается до постоянного веса при температуре 120° и взвешивается в виде вещества того же состава, содержащего 20,31% никеля. В случае применения шоттовского тигля-нуча по этому способу получаются наиболее точные результаты, благодаря чему он является арбитражным. Единственным недостатком является его длительность.

По второму варианту осадок никельдиметилглиоксима прокаливается в платиновом или фарфоровом тигле, и никель взвешивается в виде окиси никеля NiO (фактор для пересчета 0,7858). Этот способ требует несколько меньше времени для выполнения, однако страдает большой неточностью, давая весьма колеблющиеся результаты.

Объемный цианометрический метод Мура¹ благодаря своей скорости пользуется большой популярностью в заводских лабораториях. Сущность его заключается в том, что в аммиачном растворе никель реагирует с цианидом с образованием комплексного иона никельцианида:



¹ Moore, Chem. News, 72, 92, 1895.

Обычно к аммиачному раствору никеля в качестве индикатора прибавляется несколько миллилитров раствора иодистого калия и определенное количество раствора азотнокислого серебра. Титрование ведется стандартным раствором цианистого калия до исчезновения опалесценции, вызываемой следами осадка иодистого серебра. Для удержания присутствующего железа в растворе, перед нейтрализацией его аммиаком, вводятся виннокаменная или, чаще, лимонная кислота.

Однако метод Мура страдает существенным недостатком, который заключается в некоторой трудности установлении конца титрования. Эта трудность особенно велика при работе ночных смен при искусственном освещении и особенно при титровании никеля в вольфрамовых сталях. Определение никели в быстрорезах по этому методу дает очень ненадежные результаты, при чем анализ осложняется необходимостью предварительного отделения вольфрама. Добавление растворов реагентов, переводящих железо и вольфрам в комплексные соединения, не дает существенных улучшений.

Желая использовать преимущества потенциометрического метода для определения никеля в сталях и особенно в быстрорезах, мы решили, насколько возможно, упростить аппаратуру для титрования, с тем чтобы сделать ее более доступной в обиходе заводской лаборатории.

Мы испытали системы электродов: платина—платина, платина—серебро, платина — вольфрам, платина — графит и серебро—графит (карборунд). Система серебро — графит (карборунд) оказалась наиболее удачной комбинацией по своей чувствительности, простоте и удобству в изготовлении и обращении.

В качестве серебряного электрода мы употребили серебряную проволоку диаметром 2 мм и длиной 15 см, которую легкой клеммой соединили с медным звонковым проводом. Для графитового электрода мы сначала воспользовались стержнем обыкновенного черного канцелярского карандаша (отделенного от дерева и хорошо прокаленного), а в дальнейшем заменили графит обломком карборундового стержня от лабораторной электропечи.

При титровании раствора никелевой соли, так же как и раствора серебряной соли, можно было ожидать два скачка, которые соответствуют концу обеих следующих друг за другом реакций¹. Фактически же конец первого процесса при титровании никеля вообще не индицируется, а конец второго индицируется неравномерно, смотря по скорости титрования и степени разбавления. Причина этого кроется в том, что никельцианид при известных условиях совсем не выделяется или, раз выделившись, лишь медленно растворяется вновь в цианистом калии.

Э. Мюллер² предлагает титровать неизвестным раствором.

¹ Осаждения цианида и растворения его в виде комплексного цианида.

² E. Müller, Die Elektrometrische Massanalyse, 4. Aufl., 123, 1926.

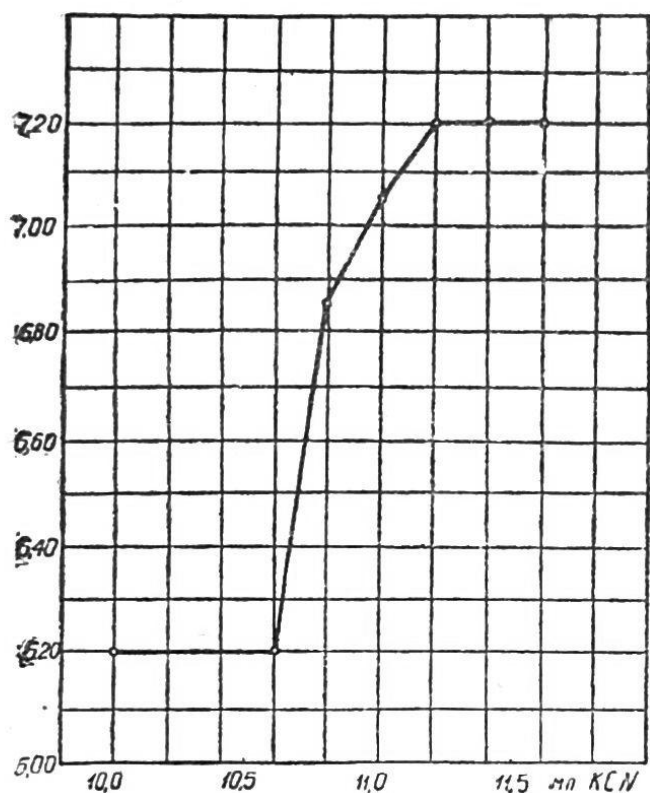
никеля известный раствор цианистого калия, потому что тогда при достаточном размешивании вплоть до окончания реакции



не происходит длительного выделения $\text{Ni}(\text{CN})_2$, и конец этой реакции и начало следующей



обнаруживается отчетливее.



Фиг. 24. Кривая титрования никеля раствором цианистого калия.

ра никеля раствором цианистого калия приведена на фиг. 24.

Для практических целей важно было установить такой момент показания стрелки индикаторного прибора, который мог бы легче всего быть замечен работающим. Из табл. 3 видно, что при прямом титровании стандартного раствора никеля цианидом стрелка индикаторного прибора после весьма слабого скачка в самом начале титрования в дальнейшем остается в покое. В условиях, указанных в таблице, скачок потенциала имеет место в интервале от 10,6 до 10,8 мл реагента. Следующий скачок мы имеем в интервале от 10,8 до 11,0 мл цианида. Максимум значения $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ соответствует 10,7 мл цианистого калия.

При обратном титровании избытка цианида раствором никеля кривая довольно равномерно идет вниз и затем, начиная с 1,0 мл, стрелка прибора останавливается. Здесь максимум значения $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ имеет место в интервале от 0,6 до 0,8 мл.

Однако в таком виде, как предлагает Э. Мюллер, способ технически неудобен для массового анализа. Мы проверили способ обратного титрования избытка цианистого калия, который приливается к исследуемому раствору никеля, и нашли, что этим путем легче избежать ошибки. Сначала мы применили обратное титрование раствором азотнокислого серебра, но потом нашли, что удобнее пользоваться раствором двойной серноокислой соли никель-аммония.

Результаты титрования стандартного раствора никеля раствором цианистого калия приведены в табл. 3. Кривая титрования раство-

(10 мл раствора соли никеля, 100 мл воды и 2,5 мл аммиака (0,92); омическое сопротивление 30 000 ом. Индикаторный прибор — пирометр; система электродов — серебро — карборунд.)

Таблица 3

С раствора цианистого калия (в мл)	E	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$	С раствора никеля (в мл)	E	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
10,0	6,20	—	0,2	7,20	—
—	—	—	—	—	—
10,0	6,20	—	0,4	7,15	—
—	—	—	—	—	25
10,4	6,20	—	0,6	7,10	—
—	—	0	—	—	250 max
10,0	6,20	—	0,8	6,60	—
—	—	325 max	—	—	100
10,8	6,85	—	1,0	6,40	—
—	—	100	—	—	0
11,0	7,05	—	1,2	6,40	—
—	—	75	—	—	—
11,2	7,20	—	—	—	—
—	—	0	—	—	—
11,4	7,20	—	—	—	—

При обратном титровании избытка цианида стрелка индикаторного прибора плавно идет в обратном направлении и затем делает остановку. Этот момент легко отмечается работающим и поэтому может служить удобным указателем конца титрования.

Используя способ обратного титрования избытка цианида стандартным раствором никеля, мы нашли, что таким образом можно производить потенциометрическое титрование никеля в растворах сталей, не переводя железа в растворимый комплекс при помощи лимонной и виннокаменной кислот. Несмотря на присутствие осадка гидроокиси железа конец обратного титрования очень отчетлив. Точность титрования была проверена на образцах сталей, содержание никеля в которых было установлено методом Чугаева—Брунка (взвешивание высушенного

при 120° осадка никельдиметилглиоксима в шоттовском тигле—
нуче).

Сравнительные данные определения никеля в сталях приве-
дены в табл. 4.

Таблица 4

№№ образцов сталей	Процентное содержание никеля при определении			
	весовым способом по Брунку	объемным способом М. Мура	потенциометрически	
			с лимонной кислотой	без лимон- ной кислоты
1306	0,38	0,36	0,42	0,42
(W=16,66%)	0,41	—	0,44	0,39
	0,41	—	0,39	0,40
	0,39	—	—	—
1324	0,37	0,38	0,41	0,39
(W=16,73%)	0,41	0,34	0,37	0,40
3142	0,28	0,38	—	0,28
				0,27
1496	—	0,33	0,36	0,35
			0,36	0,34
5226	—	1,26	1,25	1,23
			1,26	1,24
12799	—	3,10	3,08	3,10
			3,08	3,08

К числу достоинств потенциометрического метода следует отнести его быстроту и хорошую точность, благодаря вполне объективной оценке конца титрования, а также возможность обходиться без таких реактивов, как иодистый калий, азотно-кислое серебро и лимонная (или виннокаменная) кислота.

ИНСТРУКЦИЯ

для определения никеля в сталях, бронзах и сплавах

Сущность метода. Никель в аммиачном растворе титруется цианидом с образованием комплексного иона $Ni(CN)_4^{4-}$.

избыток цианида обратно оттитровывается стандартным раствором соли никеля.

Реакция: $\text{Ni}^{++} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{--}$.

Схема потенциометрической системы. Серебряный электрод через высокоомное сопротивление (30 000 ом) соединяется с плюсом сухого или водоокаливающего элемента (э. д. с. 1,30—1,45 в); минус элемента соединяется с минусом гальванометра (милливольтметр для измерения высоких температур); плюс прибора соединяется с карборундовым электродом.

Растворы реактивов:

- 1) Серная кислота (1 : 5).
- 2) Серная кислота (1 : 9) для сталей, содержащих медь.
- 3) Азотная кислота ($D=1,4$).
- 4) Хлористый аммоний — 25-проц. раствор.
- 5) Аммиак ($D=0,92$).
- 6) Раствор цианистого калия: 4,5 г химически чистого цианистого калия растворить в дистиллированной воде, добавить 2,5 г химически чистого едкого калия и раствор в мерной колбе довести водой до 1 л.

Установка титра цианистого калия производится в тех же условиях, как сам анализ, по стали, содержание никеля которой определяется по способу Чугаева — Брунка: осадок никельдиметилглиоксима отфильтровывается через шоттовский тигель-нуч, промывается и высушивается при 120° до постоянного веса. Фактор для пересчета 0,2031.

- 7) Раствор никеля для обратного титрования: 6,3 г двойной сернокислой соли никель-аммония растворить в 1 л воды.

- 8) Раствор лимонной или виннокаменной кислоты (для анализа в присутствии лимонной кислоты) — 40 г в 100 мл воды.

Порядок анализа стали, не содержащей вольфрама (титрование без лимонной кислоты). 0,5 г стальной стружки в стакане емкостью 400 мл растворить в 25 мл серной кислоты (1 : 5) при нагревании; по растворении кипящий раствор окислить 3—5 мл азотной кислоты ($D=1,4$) и кипятить до удаления бурых паров окислов азота. После этого раствор разбавить 50 мл дистиллированной воды, добавить 15 мл раствора хлористого аммония, охладить до комнатной температуры и при постоянном перемешивании раствора прилить постепенно 30 мл аммиака ($D=0,92$). Смыть водой со стенок стакана осадок гидроокиси железа, охладить раствор до комнатной температуры и включить в цепь потенциометрической системы.

Стрелка гальванометра освобождается от арретира и при погружении электродов в раствор, после тщательного перемешивания последнего, занимает определенное положение на шкале. При равномерном и достаточно энергичном перемешивании раствора, к последнему приливается из бюретки стандартный раствор цианистого калия.

Стрелка прибора в начале титрования делает небольшое движение по шкале вправо; при приближении к конечной точке титрования стрелка делает равномерное движение по шкале без

возврата в сторону начального положения. При дальнейшем прибавлении цианистого калия происходит резкое отклонение стрелки вправо, после чего она останавливается. Отметив количество миллилитров раствора цианистого калия, пошедших на прямое титрование, из другой бюретки приливают каплями титрованный раствор соли никеля. При обратном титровании стрелка прибора начинает равномерно двигаться по шкале в обратном направлении и затем останавливается вблизи исходного положения. Этот момент принимается за конец титрования. Отметив количество миллилитров раствора никеля, прибавляют избыток его в несколько капель, следя за положением стрелки прибора и тем самым контролируя конец реакции. Вычитая из числа миллилитров цианистого калия количество миллилитров раствора никеля¹, пошедших на обратное титрование, находим количество раствора цианистого калия, пошедшего на титрование никеля, содержащегося в исследуемой стали; умножая это на два и на титр цианистого калия по никелю, получаем содержание никеля в 1 г стали.

Порядок анализа вольфрамовой стали (без лимонной кислоты). 0,5 г стальной стружки растворить при нагревании в 25 мл серной кислоты (1 : 5), по растворении осторожно окислить 10 мл азотной кислоты ($D=1,4$), удалить окислы азота кипячением, разбавить 50 мл горячей воды и кипятить. Полученный раствор содержит осадок вольфрамовой кислоты. Сняв стакан с плиты, добавить 15 мл раствора хлористого аммония, а затем постепенно при перемешивании раствора прилить 30 мл аммиака (0,92). Раствор осторожно перемешать, смыть со стенок стакана осадок гидроокиси железа, накрыть часовым стеклом и кипятить не более трех минут.

Кипячение в этом случае необходимо для того, чтобы достигнуть полного растворения осадка вольфрамовой кислоты. При несоблюдении этого условия осадок вольфрама может не вполне раствориться в аммиаке, вследствие чего получаются неправильные результаты.

После кипячения раствор необходимо охладить до комнатной температуры (не выше 30°), прилить 30 мл аммиака той же концентрации и титровать потенциометрически, как было указано выше.

Порядок анализа бронз и других сплавов. Для потенциометрического определения никеля в этих случаях применяются растворы после выделения меди электролизом. Так как содержание никеля в сплавах значительно выше, чем в сталях (за некоторыми исключениями), и, кроме того, для выделения меди иногда приходится пользоваться навесками в 1 г, то для таких определений рекомендуется готовить более концентрированные растворы цианистого калия и двойной сернокислой соли никель-аммония (в два раза по сравнению с растворами для сталей).

¹ Умноженное на определяемое также потенциометрически соотношение растворов цианида и никеля.

К раствору сплава после электролиза прибавить 10 мл хлористого аммония, нейтрализовать аммиаком до щелочной реакции на лакмус, добавив избыток в 2 мл. Порядок титрования тот же самый, как при анализе стали.

Порядок анализа сталей, содержащих медь. В случае присутствия меди в никелевой стали, навеска помещается в коническую колбу, закрываемую клапаном Бунзена, и растворяется в 50—80 мл слабой серной кислоты (1 : 9), при чем для вытеснения кислорода воздуха в колбу вместе со стружкой вносится небольшое количество соды. После растворения быстро отфильтровать через небольшой бумажный фильтр в стакан, наблюдая, чтобы фильтр был заполнен до краев, во избежание окисления меди, промыть водой, нагреть и окислить азотной кислотой ($D=1,4$) и далее продолжать, как указано в анализе сталей.

Порядок анализа сталей в присутствии лимонной (или виннокаменной) кислоты. Навеску 0,5 г или 1 г стали в стакане емкостью на 400 мл растворить в 25—35 мл серной кислоты (1 : 5), кипящий раствор окислить азотной кислотой ($D=1,4$); после удаления бурых паров окислов азота раствор разбавить 50 мл воды, добавить 40 мл лимонной кислоты, охладить до комнатной температуры и нейтрализовать аммиаком ($D=0,92$) до щелочной реакции на лакмус, добавив избыток в 2 мл. Порядок титрования — тот же самый, как описано выше.

Общие замечания. Для получения правильных результатов рекомендуется соблюдение следующих условий.

1. При анализе сталей брать ровную белую стружку (незакаленную).
2. Пользоваться растворами установленной концентрации.
3. Нейтрализацию охлажденного раствора аммиаком производить постепенно.
4. Температура раствора при титровании должна быть около 20° (во всяком случае не выше 30°).
5. Соотношение растворов цианистого калия и соли никеля, а также титр раствора цианистого калия проверять ежедневно перед началом работ.

4. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ—ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Наиболее широкое применение потенциметрическое титрование находит при реакциях окисления — восстановления. Целый ряд металлов, которые могут существовать в различных степенях валентности, может быть избирательно определен без отделения их от других элементов. Для этой цели мы можем использовать некоторые окислительные и восстановительные реагенты, создавая различные условия в отношении среды и температуры.

В качестве окислителей в этих случаях часто применяются растворы перманганата, бихромата, бромноватокислого калия, персульфата аммония и серноокислого церия. В качестве восстановителей весьма удобными являются серноокислая закись железа (соль Мора), щавелевая кислота, мышьяковистая кислота;

хорошими восстановителями являются также двуххлористое олово, серпокислая и хлористая закиси хрома, треххлористый титан, но их применение в условиях производственных лабораторий пока весьма ограничено, так как необходимость титрования в атмосфере инертного газа сильно усложняет аппаратуру, вызывая затруднения при массовой работе.

1) Определение марганца в вольфрамовых сталях

Для определения марганца в лабораториях заводов металлопромышленности применяются главным образом объемные способы: Фольгарда-Вольфа, Гампе, Смита (серебряно-персульфатный) и висмутатный. Наиболее быстрым и простым по выполнению является метод серебряно-персульфатный. Однако для контроля плавок вольфрамовых сталей ни один из этих методов не пригоден или в силу своей сравнительной длительности, или же ненадежности результатов в случае определения марганца без предварительного отделения вольфрама. Между тем для экспресс-лабораторий крайне важно иметь быстрый и достаточно точный метод для определения марганца во время плавки быстрорезов, когда шихта содержит возврат вольфрамовых сталей.

Необходимо отметить, что разными исследователями уже делались попытки применения электрометрических методов титрования для определения марганца в сталях, при чем большинство из них в качестве исходного брали метод Фольгарда-Вольфа.

Метод Фольгарда имеет всеобщее признание как один из лучших объемных способов для определения марганца, но главное возражение против его применения покоится на трудности распознавания конца реакции в присутствии коричневого осадка, образующегося во время титрования.

Брауном и Клаппом¹ были предприняты опыты для применения электрометрического метода к этому титрованию, при чем употреблялись обыкновенная потенциометрическая система с каломель-платиновыми электродами, а также поляризующаяся система электродов, описанная Виллардом и Фенвик². Ни один из этих методов не дал удовлетворительных результатов. Скачок получался около конечной точки, но был неопределенным и нерегулярным. Мюллер и Вале³, употреблявшие обыкновенную потенциометрическую систему, заявляют, что требуется около 7 минут для достижения постоянного потенциала, когда близка конечная точка. Метод дифференциального титрования, описанный К. Ксом⁴ и модифицированный Мак-Иннесом и Джонсом⁵, также не дает удовлетворительных результатов. Несколько лучшие результаты дает метод Фулка и Баудена⁶, видоизмененный Брауном и Клаппом. Однако и в этом виде способ не может быть рекомендован для указанных целей.

¹ B. F. Braun u. M. H. Clapp, J. Am. Ch. Soc., 51, 39, 1929.

² H. N. Willard u. Florence Fenwick Z. analyt. Ch., 72, 56, 1927.

³ E. Müller u. O. Wahle, Z. anorg. Ch., 129, 33, 1923.

⁴ D. C. Cox, J. Am. Chem. Soc., 47, 2138, 1925.

⁵ D. A. Mc Innes u. P. F. Jones, J. Am. Chem. Soc., 48, 2831, 1926.

⁶ C. W. Foulk u. A. F. Bawden, J. Am. Chem. Soc., 48, 2045, 1926.

Келли¹ проработал висмутатный способ для потенциометрического титрования марганца, но, поскольку операция определения связана с отделением осадка, этот способ не может быть быстрым.

Мы применили серебряно-персульфатный способ Смита² в качестве основы с применением потенциометрического титрования с системами электродов: 1) платина — вольфрам 2) платина — карборунд (графит) сначала в азотнокислой среде, затем в сернокислой.

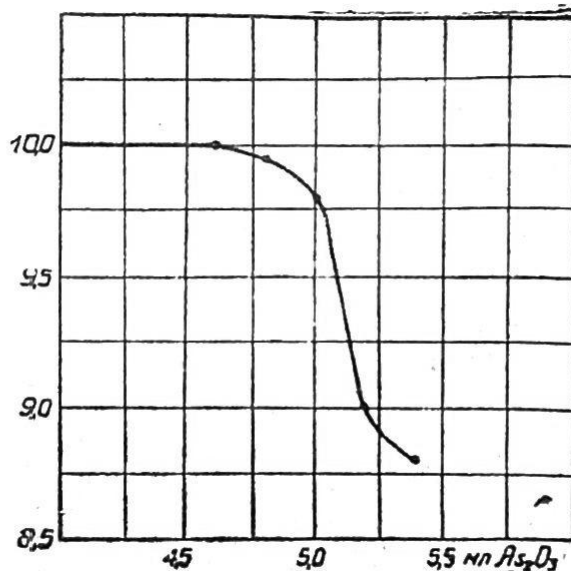
Система электродов платина — вольфрам Азотнокислая среда. Как известно, серебряно-персульфатный способ Смита заключается в окислении марганца в азотнокислой среде персульфатом аммония, в присутствии азотнокислого серебра в качестве катализатора, и титровании марганцевой кислоты мышьяковистой кислотой. Потенциометрическая система нами была составлена следующим образом: водоналивной элемент с напряжением 1,45 в, омическое сопротивление в 28 тыс. ом, электроды — вольфрам и платина и в качестве индикаторного прибора гальванометр для измерения высоких температур.

Применимость метода к определению марганца была проверена на образце стали № 12975 с содержанием Mn 0,41%, Cr — 0,16%; Ni — 0,24%.

Результаты титрования марганца в стали № 12975 приведены на фиг. 25.

Как видно из фиг. 25, во время титрования имеет место весьма слабое движение стрелки по шкале. Лишь при приближении к точке эквивалентности стрелка начинает несколько скорее двигаться по шкале. При конце реакции наблюдается более сильный размах стрелки. Наибольший скачок потенциала имеет место в интервале между 5,0 и 5,2 мл реагента. Таким образом, максимум значения $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ соответствует 5,1 мл раствора мышьяковистой кислоты.

Из этих наблюдений мы делаем следующий практический вывод для определения конца титрования: при быстром перемешивании раствора частыми каплями приливаем раствор мышьяковистой кислоты; стрелка гальванометра остается покойной (иногда очень слабое движение на небольшом участке шкалы); при прибли-



Фиг. 25. Кривая титрования марганца в стали № 12975.

¹ G. L. Kelley, по книге W. W. Scott, Standard Methods of Chem. Analysis, II, 1927.

² H. P. Smith, Z. analyt. Chem., 52, 223, 1913.

жении точки эквивалентности начинается сначала медленное движение стрелки влево по шкале, что может служить предупреждением для работающего; затем следует быстрое решительное движение стрелки на 3—4 деления шкалы. Этот момент и следует считать концом титрования.

Таблица 5

№№ образцов	Процентное содержание в стали			Найдено марганца (в ‰)			
	хрома	никеля	вольфрама	по способу Гампе	потенциометрически		
					среда азотно- кислая	среда серно- кислая	
						с катали- затором	без ката- лизатора
7609	0,15	0,38	—	0,53	0,54	0,52	0,54
				0,53	0,51	0,55	0,54
					0,54	0,55	0,54
4484	0,21	0,39	—	0,87	0,91	0,91	0,90
				0,87	0,92	0,92	0,90
					0,91	—	0,90
2809	5,08	0,31	18,45	0,35	0,33	0,34	0,32
				0,35	0,35	0,34	0,32
				0,35	0,34		
1687	1,60	4,32	0,95	0,40	0,45	0,44	0,45
				0,38	0,45	0,44	0,45
				0,38	0,47		

Применяя на практике способ определения марганца при системе электродов платина—вольфрам, мы на целом ряде сталей (табл. 5) проверили точность определения марганца этим способом. Эти опыты полностью подтвердили наши предварительные исследования. Как видно из табл. 5, даже значительные количества хрома, никеля и вольфрама не отражаются на точности титрования; не мешает титрованию и осадок вольфрамовой кислоты, если не дать ему крепко осесть на стенки стакана, а этого легко достигнуть, если титровать тотчас после охлаждения раствора.

Среда сернокислая. Вольфрамовые стали недостаточно быстро растворяются в одной азотной кислоте. Растворение стали идет значительно быстрее в смеси серной и азотной

кислот. Но проблема титрования мышьяковистой кислоты в сернокислом растворе перманганатом, по замечанию К. Глей¹, так же стара, как и сам объемный анализ. К. Глей удалось ее разрешить, применив четырехокись осмия в качестве катализатора. Он нашел, что достаточно следов четырехокиси осмия, чтобы ускорить взаимодействие между мышьяковистой кислотой и перманганатом. Используя эти указания, мы проверили возможность титрования марганцевой кислоты мышьяковистой кислотой в сернокислой среде.

Мы применили 0,01*n* раствор четырехокиси осмия в 0,1*n* растворе серной кислоты. При титровании прибавлялось от 3 до 5 капель катализатора на 200 мл титруемого раствора. Концентрация серной кислоты в растворе была 0,7*n*.

Проверяя действие четырехокиси осмия при титровании 0,1*n* раствора мышьяковистой кислоты в сернокислой среде таким же раствором перманганата, мы убедились в положительном действии катализатора. Однако для более слабых концентраций (порядка 0,01*n*) эффективность каталитического действия четырехокиси осмия уже мало ощутима.

При потенциометрическом титровании в сернокислой среде как в присутствии катализатора, так и без него конец реакции оказался даже более отчетливым, чем в азотнокислой среде.

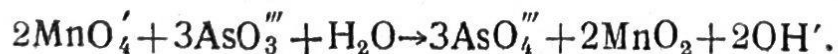
Система электродов платина — карборунд. Учитывая высокую чувствительность системы электродов платина — карборунд, мы поставили ряд опытов по изучению этой системы в условиях титрования марганцевой кислоты мышьяковистой кислотой. Опыты производились на тех же сталях, как и при системе платина — вольфрам, как в азотнокислой, так и сернокислой среде. Более отчетливые результаты мы получили и здесь в сернокислой среде. Таким образом, в зависимости от местных условий, каждая лаборатория может использовать ту или иную систему электродов.

ИНСТРУКЦИЯ

для потенциометрического определения марганца в вольфрамовых сталях

Сущность метода. Марганец в кислой среде в присутствии катализатора азотнокислого серебра окисляется надсернокислым аммонием до марганцевой кислоты, после чего потенциометрически титруется раствором мышьяковистокислого натрия. Титрование марганцевой кислоты раствором мышьяковистокислого натрия протекает нетеоретически по уравнению: семивалентный марганец восстанавливается приблизительно до 3,3-валентного состояния (частью до трехвалентного, частью до пятивалентного).

Реакция может быть представлена (условно) в следующем виде:



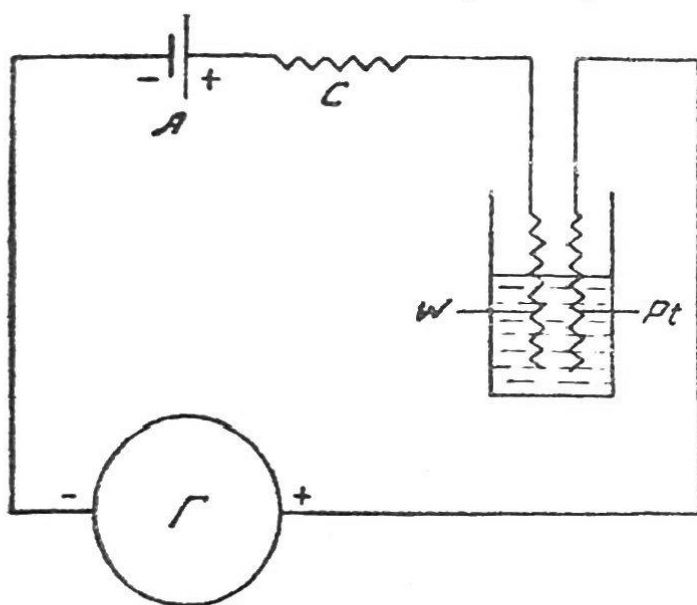
¹ К. Gleu, Z. analyt. Ch., 95, 305, 1933.

Индикаторный электрод: вольфрам или карборунд.
Электрод сравнения: платина.

Схема потенциометрической системы. Вольфрамовый или карборундовый электрод через высокоомное сопротивление соединяется с плюсом элемента, минус элемента соединяется с минусом гальванометра (пирометр); плюс прибора соединяется с платиновым электродом (фиг. 26).

Р е а к т и в ы:

- 1) Серная кислота (1 : 5).
 - 2) Азотная кислота (уд. в. 1,2 и 1,4).
 - 3) 1,7-проц. раствор азотнокислого серебра.
 - 4) 30-проц. раствор персульфата аммония.
 - 5) 5-проц. раствор хлористого натрия (химически чистого).
 - 6) Титрованный раствор мышьяковистокислого натрия.
- 5 г бикарбоната натрия растворить при нагревании в небольшом количестве воды; после растворения прибавить 2,5 г мышья-



Фиг. 26. Схема соединения приборов для титрования марганца.

ковистого ангидрида и нагреть до полного растворения; охладить и долить водой до 1 л (исходный раствор, готовится в запас). К 420 мл данного раствора прибавить 1500 мл воды и тщательно перемешать. Этот раствор служит для титрования исследуемой стали. Титр устанавливается по стали с известным содержанием марганца, при чем нормаль обрабатывается, так же как

испытываемые пробы, по инструкции. Процентное содержание марганца в навеске нормали делят на количество миллилитров, мышьяковистой кислоты, пошедших на титрование 1 г стали, и таким образом получают титр нашего раствора, т. е. количество марганца, выраженное в процентах, соответствующее 1 мл стандартного раствора мышьяковистой кислоты. Среднее выводится из 3—5 определений. Титр раствора необходимо проверять каждую пятидневку.

Необходимо обратить внимание на возможность резкого изменения титра, когда количество оставшегося в бутылки раствора будет незначительным.

П о р я д о к а н а л и з а. К навеске стали в 0,2—0,5 г в стакане на 400 мл прилить 25 мл серной кислоты (1 : 5) и поставить на плиту для растворения. Когда бурная реакция окончится, прилить 5—7 капель азотной кислоты ($D=1,2$); по растворении стружки прибавить еще несколько капель азотной кислоты до конца вскипания раствора и перехода окраски из тем-

ной в желтоватую. При сталях с большим содержанием вольфрама (20%) окончательное окисление раствора можно вести азотной кислотой ($D=1,4$). Раствор прокипятить до удаления окислов азота. Прилить 40 мл горячей воды, затем тотчас же пипеткой 10 мл 1,7-проц. раствора азотнокислого серебра. Муть, которую давал осадок вольфрама, остается. Затем пипеткой прибавить 3 мл персульфата аммония и оставить на теплом месте (нагрев не выше 60°) до полного окрашивания раствора, на что требуется не более 5 минут. Ни в коем случае нельзя допускать кипячения раствора или долго держать раствор на горячем месте. После этого раствор охладить до комнатной температуры ($20-25^{\circ}$). Перед самым титрованием стенки стакана обмывают дистиллированной водой и доводят объем раствора до 200 мл. Прибавив пипеткой 3 мл 5-проц. раствора хлористого натрия, тотчас титруют потенциметрически раствором мышьяковистой кислоты. Включают раствор в цепь, освобождают стрелку гальванометра; при погружении электродов в раствор после перемешивания последнего стрелка занимает определенное положение на шкале. При равномерном и достаточно быстром перемешивании раствора, к последнему из бюретки приливается раствор мышьяковистой кислоты, быстро капля за каплей, в центр воронки, образующейся при перемешивании раствора. Стрелка гальванометра обычно остается спокойной и только при приближении конца реакции начинает медленное движение по шкале, что служит хорошим предупреждением. При наступлении точки эквивалентности стрелка делает заметное быстрое движение на большом участке шкалы (4—5 делений). Этот момент нужно принимать за конец реакции, прекращая приливание титровального раствора.

Р а с ч е т. Титр мышьяковистой кислоты выражаем в процентах. Титр умножим на количество миллилитров, пошедших на титрование испытуемого раствора, и делим на навеску. Например: титр мышьяковистой кислоты равен 0,01607% марганца; на титрование пошло 6,75 мл при навеске 0,2 г. Следовательно,

$$\text{содержание марганца в стали: } \frac{0,01607 \cdot 6,75}{0,2} = 0,542\%.$$

З а м е ч а н и я. 1. Для получения более четкого движения стрелки прибора при конце титрования необходимо, чтобы растворы азотнокислого серебра и хлористого натрия готовились возможно более тщательно в отношении концентрации. Приливать их к испытуемому раствору следует не на-глаз, а пипеткой в указанных инструкцией количествах.

2. Описанным методом возможно определение марганца при содержании его в стали до 5%, при любых количествах хрома, никеля и вольфрама.

3. Растворение невольфрамовых сталей можно вести в азотной кислоте уд. в. 1,2.

4. В виду малой навески нужно тщательнее производить взвешивание и отбирание пробы: для анализа брать белую стружку, но незакаленную и без окарины.

5. После каждого титрования электроды промываются водой, содержащей несколько капель аммиака, затем водой, содержащей серную или азотную кислоту (в зависимости от рабочих растворов), и, наконец, чистой водой.

2) Определение ванадия в высоколегированных сталях, чугунах, ферросплавах и шлаках

Определение ванадия в высоколегированных материалах до последнего времени представляло довольно трудную задачу. Имеется много интересных работ, пытающихся разрешить этот вопрос цветным титрованием путем применения различных индикаторов или потенциометрически. В основном эти методы можно подразделить на такие две группы: первая — избирательное определение ванадия без отделения от других присутствующих элементов, вторая — совместное определение в сумме хрома и ванадия.

Весьма эффективными являются потенциометрические методы: а) броматный, б) модифицированный перманганатный, дающие возможность избирательного определения ванадия, и с) серебрено-персульфатный — для суммы хрома и ванадия.

Сравнительные данные определения ванадия приведены в табл. 6.

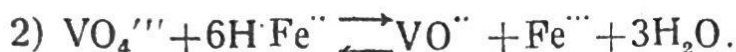
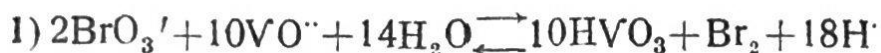
Таблица 6

№№ опытов	№№ образцов сталей и ферросплавов	Процентное содержание			Определение ванадия (в ‰)	
		Cr	Mo	W	калориметрически	потенциометрически
1	№10324	0,14	—	—	0,07	0,11 0,12 0,12
2	№9306	1,01	0,41	—	0,34	0,34 0,32 0,34
3	№6506	0,91	—	—	0,40	0,41 0,45 0,39
4	№8205	4,40	—	15,0	—	1,78 1,78 1,80
5	№529 ферро-ванадий	—	—	—	—	78,37 78,37 78,63

ИНСТРУКЦИЯ для определения ванадия по броматному методу

Сущность метода заключается в избирательном окислении ванадия бромоватокислым калием в растворе, содержащем соли аммония при определенной концентрации соляной кислоты, до ванадиевой кислоты, которая после разрушения избытка бромата кипячением титруется раствором сернокислой закиси железа (соли Мора).

Реакции:



Индикаторный электрод: платина.

Электрод сравнения: вольфрам.

Схема потенциометрической системы. Платиновый электрод через высокоомное сопротивление соединяется с плюсом элемента; минус элемента соединяется с минусом индикаторного прибора (пирометр); плюс прибора соединяется с вольфрамовым электродом (см. фиг. 27).

Растворы реактивов.

1) Раствор бромоватокислового калия. 10 г KBrO_3 растворяется в 150 мл воды. Бромат калия должен содержать лишь самые незначительные количества хлората. Для испытания на присутствие хлората рекомендуется кипятить 1-проц. раствор бромата с разбавленными серной и соляной кислотами в присутствии сернокислого аммония в течение 10 минут. После охлаждения трех капель обычного 0,02-проц. раствора метилоранжа должно быть достаточно для образования устойчивой окраски раствора. Химически чистый бромат требует не более одной капли метилоранжа.

2) Раствор соли Мора. 12 г соли Мора (серноаммонийной закиси железа) растворить в 1 л воды, подкисленной 50 мл серной кислоты уд. в. 1,65.

3) Раствор двуххромовокислового калия. 1,4436 г свежеперекристаллизованной и высушенной при 130°C соли растворить в 1 л воды (в мерной колбе). 1 мл такого раствора соответствует 0,0015 г ванадия.

4) Серная кислота (1 : 5).

5) Соляная кислота ($D=1,18$).

6) Азотная кислота ($D=1,4$).

7) Фосфорная кислота ($D=1,1$).

8) Сернокислый аммоний кристаллический.

Установка титра раствора соли Мора. В стакан на 400 мл отмеривается точно из бюретки 25 мл раствора бихромата калия, затем приливается 65 мл воды и 5 мл фосфорной кислоты ($D=1,1$). Раствор включается в цепь для потенциометрического титрования, и мешалка пускается в ход. Раствор соли Мора приливается из бюретки частыми каплями. Конец реакции

решительное движение стрелки индикаторного прибора без возврата в сторону первоначального положения. Допустимое расхождение между параллельными титрованиями не более 0,1 мл.

П о р я д о к а н а л и з а. К 5 г стальной стружки в стакане емкостью 400 мл прибавить 75 мл серной кислоты (1 : 5), стакан накрыть часовым стеклом и поставить на плиту. По окончании растворения осторожно, небольшими порциями, прилить 5—10 мл азотной кислоты ($D=1,4$). Перед самым концом реакции окисления происходит обильное выделение пены. После этого прилить еще несколько капель азотной кислоты, снять часовое стекло, обмыть дистиллированной водой и прокипятить раствор 2—3 минуты. Отставить стакан с плиты, разбавить холодной водой до 250 мл, прилить 8 мл соляной кислоты ($D=1,18$), охладить раствор до комнатной температуры, прибавить около 5 г кристаллического сернокислого аммония, прилить 5 мл раствора бромноватокислого калия, накрыть стакан часовым стеклом, поставить на теплое место плиты на 10 минут, после чего передвинуть на горячее место, где энергично кипятить 1 час — 1 ч. 30 м. Снять часовое стекло, обмыть небольшим количеством дистиллированной воды и продолжать кипячение раствора 30 минут, не давая, однако, уменьшаться объему ниже 100 мл. В тех случаях, когда требуется более быстро провести определение ванадия, рекомендуется после первоначального 10-минутного нагревания пропускать через раствор в течение 5—10 минут струю углекислоты, затем открытый стакан поставить на горячее место и кипятить 15 минут. После этого охладить раствор до комнатной температуры, прилить 5 мл фосфорной кислоты ($D=1,1$), включить раствор в цепь для потенциметрического титрования, пустить мешалку в ход и приливать из бюретки быстро равномерными каплями раствор соли Мора. Конец реакции — решительное движение стрелки индикаторного прибора без возврата в сторону первоначального положения.

П о р я д о к в ы ч и с л е н и я. Если 1,4436 г бихромата калия растворено в 1 л воды, то 25 мл такого раствора соответствует 0,0375 г ванадия. Предположим, что на титрование 25 мл бихромата пошло 26 мл раствора соли Мора. Отсюда 1 мл раствора соли Мора соответствует 0,00144 г ванадия. Если теперь на титрование ванадия в стали при навеске 5 г пошло 10 мл раствора соли Мора, то процентное содержание ванадия будет равно:

$$\frac{0,00144 \cdot 10 \cdot 100}{5} .$$

Способ отличается хорошей точностью (при содержании ванадия не менее 0,1%), но требует для анализа 2—3 часа.

ИНСТРУКЦИЯ

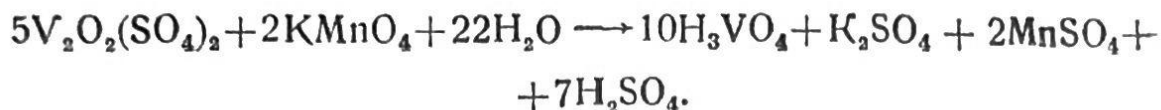
для определения ванадия модифицированным перманганатным методом

С у щ н о с т ь м е т о д а. Ванадий в сернокислом растворе избирательно окисляется перманганатом калия до ванадиевой

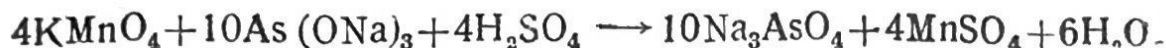
кислоты, которая, после разрушения избытка окислителя мышьяковисто-кислым натрием в присутствии катализатора (четырёхокси осмия), титруется раствором соли Мора.

Основные химические реакции:

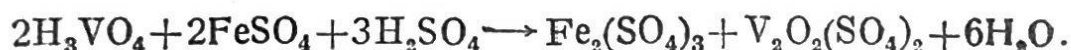
а) Окисление ванадия:



б) Восстановление избытка перманганата:



в) Восстановление ванадиевой кислоты:



Индикаторный электрод: платина.

Электрод сравнения: вольфрам.

Схема аппаратуры для потенциометрического титрования ванадия и восстановления перманганата мышьяковистой кислотой. Платиновый электрод через высокоомное сопротивление (25000 ом) соединяется с плюсом сухого или водоналивного элемента (э. д. с. 1,30—1,45 в); минус элемента соединяется с минусом индикаторного прибора (гальванометр для измерения высоких температур); плюс прибора соединяется с вольфрамовым электродом (см. фиг. 27).

Растворы реактивов:

- 1) Серная кислота (1 : 5).
- 2) Азотная кислота уд. в. 1,4.
- 3) 0,1*n* раствор перманганата калия (для сталей, чугунов и шлаков).
- 4) 2-проц. раствор перманганата калия (для ферро-ванадия).
- 5) 1-проц. раствор осмиевой кислоты в 0,1 *n* серной кислоте.
- 6) Раствор мышьяковистокислого натрия для восстановления перманганата: 5 г бикарбоната натрия растворить при нагревании в небольшом количестве воды, прибавить 2,5 г мышьяковистого ангидрида, нагреть до полного растворения его и после охлаждения разбавить водой до 1 л.
- 7) Фосфорная кислота 40—45% (*D*=1 : 1).
- 8) Фосфорная кислота 17% (*D*=1,1).
- 9) Титрованный раствор соли Мора для сталей, чугунов и шлаков: 7,9 г соли Мора растворить в 200 мл воды и 20 мл серной кислоты (*D*=1,84) и разбавить водой до 1 л.
- 10) Титрованный раствор соли Мора для ферро-ванадия: 31,6 г соли Мора растворить в 200 мл воды и 20 мл серной кислоты (*D*=1,84) и разбавить до 1 л.
- 11) Раствор бихромата калия для установки титра раствора соли Мора № 9 : 0,9626 г гарантированного химически чистого

двуххромовокислого калия растворить в мерной колбе в 1 л воды. 1 мл такого раствора соответствует 0,1% ванадия для навески в 1 г.

12) Раствор бихромата калия для установки титра раствора соли Мора № 10 : 3,8504 г гарантированного двуххромовокислого калия растворить в мерной колбе в 1 л воды.

1 мл такого раствора соответствует 0,8% ванадия для навески 0,5 г.

13) 5-проц. раствор борной кислоты }
14) Плавиковая кислота } для анализа шлаков.

П о р я д о к а н а л и з а д л я с т а л е й и ч у г у н о в. Навеску в 1 г поместить в стакан емкостью 300 мл, растворить в 40 мл серной кислоты (1 : 5) при анализе чугуна и сталей, не содержащих вольфрама, и в 40 мл серной кислоты (1 : 5) и 30 мл фосфорной кислоты (1 : 1) — при анализе вольфрамовых сталей. После разложения навески раствор окислить 3 мл азотной кислоты ($D=1,4$) и кипятить до удаления окислов азота. Полученный раствор охладить до комнатной температуры (не выше 26°C), разбавить водой, предварительно смыв стекло и стенки стакана, прилить 5 мл фосфорной кислоты (при анализе сталей, не содержащих вольфрама) включить в цепь для потенциометрического титрования, стрелку гальванометра освободить от арретира и пустить в ход мешалку: стрелка прибора займет определенное положение на шкале. При энергичном перемешивании к раствору из капельницы приливать 0,5% раствор перманганата до устойчивого розового окрашивания, после чего добавить избыток в несколько капель перманганата. Через 1 минуту к раствору прилить 1 каплю осмиевой кислоты, и затем из бюретки каплями приливать раствор мышьяковистокислого натрия, обращая внимание не на изменение окраски раствора, а на поведение стрелки прибора, которая остается покойной или делает очень незначительные движения по шкале: в момент окончания восстановления перманганата стрелка делает медленное, но решительное движение вправо по шкале. Электроды и мешалку смыть водой. Если стрелка не возвращается в сторону начального положения, то приступают к титрованию ванадия раствором соли Мора. Конец титрования определяется резким движением стрелки вправо по шкале без возврата в сторону первоначального положения (после споласкивания электродов водой).

При анализе сталей с малым содержанием ванадия (до 0,1%) навеску в 5 г растворить в 80 мл серной кислоты (1 : 5) и 30 мл фосфорной кислоты (1 : 1) в стакане емкостью на 400 мл, окислить азотной кислотой ($D=1,4$) и кипятить до удаления окислов азота. В дальнейшем продолжать так же, как это описано выше.

Если окажется, что раствор после окисления азотной кислотой содержит большой темный осадок (кремнекислота и графит), необходимо выпарить раствор до выделения паров серной кислоты и затем разбавить водой. Эта операция необходима, так как после выпаривания получается более светлый раствор и легче наблюдать конец окисления ванадия перманганатом.

Порядок анализа для ферро-ванадия. Навеску 0,25 г для ферро-ванадия с содержанием около 80% ванадия, и 0,5 г, при содержании около 40% ванадия, растворить в 40 мл серной кислоты (1 : 5) и 10 мл азотной кислоты ($D=1,2$), или, для ускорения разложения, — сначала в 10 мл азотной кислоты ($D=1,2$), последующим добавлением 40 мл серной кислоты. Нагреть до полного разложения навески и кипятить до удаления окислов азота. В дальнейшем анализ проводится так же, как и для сталей, только окисление ванадия и титрование производится соответственно растворами № 4 и № 10.

Порядок анализа шлаков. Навеску 1 г шлака поместить в платиновую чашку, залить 40 мл серной кислоты (1 : 5) и 10 мл плавиковой кислоты при помешивании палочкой. Раствор нагреть до полного растворения шлака, окислить 3 мл азотной кислоты ($D=1,4$) и перелить в стакан емкостью на 300 мл, содержащий 35 мл 5-проц. раствора борной кислоты. В дальнейшем анализ проводится так же, как и для сталей, с применением тех же растворов перманганата и соли Мора.

Общие замечания.

1. Если результат титрования почему-либо вызывает сомнение в правильности проведенной работы, можно повторить определение. Для этого, не выключая раствора из цепи и не прекращая перемешивания, снова окислить перманганатом, избыток последнего разрушить мышьяковистокислым натрием и титровать ванадий раствором соли Мора с соблюдением данных в инструкции указаний. Вторичного прибавления катализатора — осмиевой кислоты — не требуется.

2. При подборе добавочного высокоомного сопротивления к имеющейся аппаратуре следует иметь в виду, чтобы при восстановлении избытка перманганата мышьяковистой кислотой стрелка прибора в конечном пункте не заняла предельного положения, определяемого данной системой, так как при несоблюдении этого условия скачок стрелки при титровании ванадия может оказаться весьма незначительным.

Простота и немногочисленность операций модифицированного способа дают возможность получить вполне надежные результаты для ванадия в весьма короткий срок: сам по себе процесс окисления ванадия, восстановления избытка перманганата и последующего титрования ванадия сернокислой закисью железа не превышает 3—6 минут (для ферро-ванадия 10 минут); взятие навески и разложение в зависимости от сорта и рода материала требует от 6 до 20 мин. Таким образом, описанный метод является вполне экспрессным даже для таких материалов, как ванадий-стальные шлаки и ферросплавы.

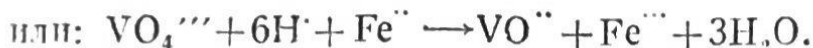
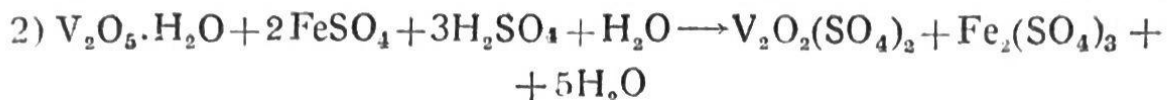
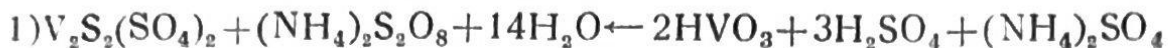
ИНСТРУКЦИЯ

для определения ванадия серебряно-персульфатным способом

Сущность метода. В сернокислом растворе ванадий в присутствии азотнокислого серебра как катализатора окисляется надсернокислым аммонием (персульфат) до ванадиевой ки-

слоты. Избыток персульфата разрушается кипячением, а катализатор переводится в осадок прибавлением хлористого натрия, после чего ванадий потенциометрически титруется раствором соли Мора. В присутствии хрома титруется сумма хрома и ванадия.

Реакции:



Индикаторный электрод: платина.

Электрод сравнения: вольфрам.

Схема потенциометрической системы. Платиновый электрод через высокоомное сопротивление соединяется с плюсом элемента; минус элемента соединяется с минусом индикаторного прибора; плюс прибора соединяется с вольфрамовым электродом.

Реактивы:

1) Раствор соли Мора. 48 г растворить в 1 л воды, подкисленной 50 мл серной кислоты ($D=1,65$).

2) Раствор бихромата калия. 5,7656 г свежерекристаллизованной и высушенной при $130^\circ C$ соли бихромата калия растворить в 1 л воды (в мерной колбе). 1 мл такого раствора соответствует 0,0060 г ванадия.

3) Раствор азотнокислого серебра. 25 г азотнокислого серебра растворить в 1 л дистиллированной воды. Хранить в темной склянке, в прохладном месте.

4) Раствор надсернокислого аммония (персульфат). 300 г химически чистой соли растворить в одном литре воды. Так как реактив скоро разлагается, то рекомендуется заготавливать его в небольшом количестве, чтобы удовлетворить потребность в течение десятидневки.

5) Раствор хлористого натрия. 50 г химически чистой соли растворить в 1 л воды.

Порядок анализа ферро-ванадия. Навеску 0,3—0,5 г тонко истертого просеянного порошка ферро-ванадия в стакане на 400 мл, накрытом часовым стеклом, смочить небольшим количеством воды и растворить в 50 мл серной кислоты (1:5). Для ускорения растворения прилить через несколько минут 10 мл азотной кислоты ($D=1,2$). По окончании растворения еще раз окислить 5 мл азотной кислоты ($D=1,4$), снять часовое стекло, сполоснуть его дистиллированной водой, прокипятить 2—3 минуты, прилить 10 мл раствора азотнокислого серебра, кипятить 5 минут, разбавить 50 мл горячей воды, прилить 20 мл раствора персульфата аммония, кипятить 10 минут для разрушения избытка персульфата, прилить 3 мл раствора хлористого натрия, кипятить 5 минут, снять стакан с плиты, охладить до комнатной температуры, прилить 1 мл фосфорной кислоты ($D=1,1$),

включить раствор в цепь для потенциометрического титрования, пустить мешалку в ход и приливать из бюретки раствор соли Мора, титр которого установлен потенциометрически по бихромату калия. Конец реакции — решительное движение стрелки прибора без возврата в сторону начального положения.

3) Определение железа в ферро-хроме

К числу трудоемких материалов, являющихся объектами анализа химической лаборатории, необходимо отнести ферросплавы. Для их разложения чаще всего применяется метод сплавления, требующий платиновой посуды, электрических круглых муфель или бунзеновских горелок. Такой способ подготовки образца весьма затрудняет возможности ускорения анализа при массовой работе. Поэтому вполне естественным является стремление заводских аналитиков найти более простой и быстрый способ для их разложения. В целом ряде заводских лабораторий эта задача разрешена путем подыскания соответствующих условий растворения в кислотах. В отношении ферро-хрома это достигается путем растворения в серной кислоте при соблюдении некоторых определенных условий.

Вопросу о потенциометрическом титровании железа посвящено много работ. Достаточно упомянуть исследования Гиллебранда¹, Келли и Конанта², Эппли и Восбурга³. Нужно сказать, что в большинстве случаев исследователи при определении железа исходят из трехвалентного, восстанавливая его предварительно тем или иным способом до двухвалентного, и затем уже титруют каким-либо окислителем.

При определении железа в ферро-хроме путем разложения ферросплава растворением в серной кислоте может быть применен более быстрый способ. Мы установили, что сернокислые растворы двухвалентного железа весьма медленно окисляются на воздухе. Это подтверждают также Гиллебранд и Лендель⁴. Поэтому, растворив ферро-хром в серной кислоте, можно оттитровать железо непосредственно при помощи какого-либо окислителя, не отделяя его предварительно от хрома. Для этой цели мы применили метод потенциометрического титрования с биметаллической системой электродов: платина — вольфрам.

Сравнительные результаты определения железа по приведенной ниже инструкции даны в табл. 7.

ИНСТРУКЦИЯ

для потенциометрического определения железа в ферро-хроме

Сущность метода. Двухвалентное железо в сернокислом растворе окисляется бихроматом калия до трехвалентного.

¹ Hillebrand, J. Am. Chem. Soc., 35, 1913.

² Kelley a. Conant, J. Ind. Eng. Chem., 8, 1916.

³ Eppley a. Vosburg, J. Am. Ch. Soc., 44, 1922.

⁴ Гиллебранд и Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, 1935, стр. 334.



Схема потенциометрической системы. Платиновый электрод через сопротивление в 30 000 ом соединяется с плюсом элемента, минус элемента соединяется с минусом индикаторного прибора, а вольфрамовый электрод с плюсом прибора (фиг. 27).

Р е а к т и в ы:

1) Серная кислота ($D=1,84$).

2) Фосфорная кислота ($D=1,1$).

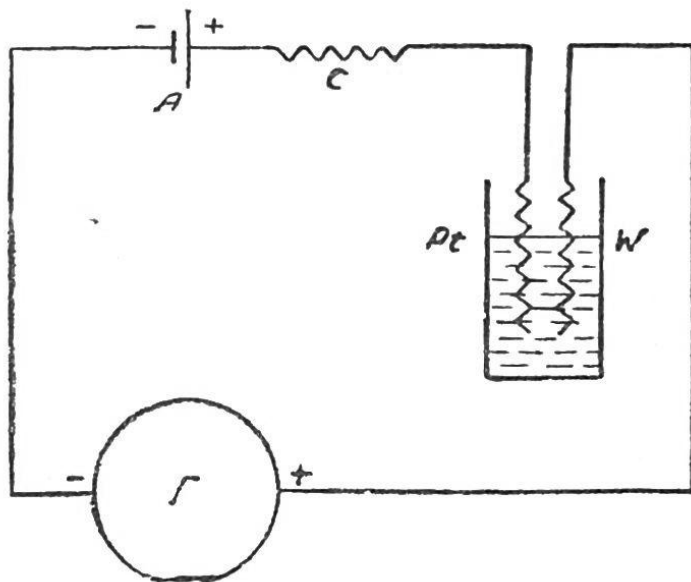
3) Раствор бихромата калия для титрования железа: 4,9033 г химически чистой перекристаллизованной соли растворить в мерной колбе в 1 л. воды. 1 мл такого раствора соответствует 0,5584% железа.

Таблица 7

№№ опытов	№№ образцов ферро- сплава	Найдено железа (в %)		
		методом сплавления	методом растворения	
			цветное титро- вание	потенциоме- трически
1	463	29,23	29,58	29,59
		29,23	29,58	29,37
			29,33	29,28
2	380—6	29,30	—	29,87
				29,59
				29,87
3	510—520	—	—	37,18

Х о д а н а л и з а. 0,2 г тонко измельченного, просеянного порошка ферро-хрома поместить в коническую колбу с клапаном Бунзена, прибавить 100 мл холодной воды и, взбалтывая содержимое колбы, осторожно прибавить 40 мл серной кислоты ($D=1,84$) и поставить на плиту для растворения. По мере растворения ферро-хрома раствор упаривается, но его объем не должен быть менее 100 мл. Если раствор упарился, а полного растворения не достигнуто, следует охладить раствор, осторожно разбавить водой так, чтобы общий объем не превышал 150 мл, и снова продолжить растворение путем кипячения. При всех этих операциях следует избегать сильного упаривания, чтобы не вызвать

выпадения кристаллов. По растворении охладить до комнатной температуры, быстро слить в стакан на 400 мл, прибавить 5 мл фосфорной кислоты ($D=1,1$), и титровать железо потенциометрическим раствором бихромата калия. В начале титрования, при прибавлении первых капель раствора бихромата калия к испытуемому раствору и тщательном перемешивании, стрелка прибора некоторое время ползет вправо по шкале, и затем, заняв определенное положение, остается неподвижной. В момент, когда титрование закончено, стрелка делает движение влево. Скачок этот весьма отчетлив и легко отличается работающим. Сделав отсчет числа миллилитров бихромата калия, пошедших на титрование, и умножив на 5 (приравнивая к граммовой навеске) и на титр бихромата для железа, находим содержание железа в ферро-хроме.



Фиг. 27. Схема соединения приборов для титрования железа, хрома и ванадия.

4) Определение хрома в сталях, ферросплавах, шлаках, ваннах для хромирования

Наиболее распространенными методами определения хрома в специальных сталях являются объемные, при которых хром после перевода его тем или иным способом в хромовую кислоту титруется затем до трехвалентного состояния. Из способов окисления хрома чаще всего применяются перманганатный и серебряно-персульфатный. Сравнительной оценке этих способов посвящено довольно много работ, при чем большинство исследователей отмечает ненадежность перманганатного способа, при котором, как правило, получаются пониженные результаты. Поэтому чаще всего рекомендуется объемный серебряно-персульфатный метод, сущность которого заключается в том, что хром в серноокислой среде в присутствии катализатора азотнокислого серебра окисляется надсерноокислым аммонием, избыток последнего разрушается кипячением, после чего шестивалентный хром восстанавливается точно измеренным количеством титрованного раствора соли Мора; избыток восстановителя оттитровывается стандартным раствором перманганата. Наши исследования показали, что более точные результаты в этом случае получаются при применении потенциометрического титрования.

Пользуясь биметаллической системой электродов (платина — вольфрам), мы изучили возможность определения хрома в раз-

личных материалах, применяя прямое титрование хромовой кислоты стандартным раствором серпокислой закиси железа. При наличии указанной аппаратуры мы получили очень отчетливый скачок потенциала при приближении эквивалентной точки и весьма устойчивые сходные результаты.

Сравнительные данные определения хрома приведены в табл. 8.

Таблица 8

№№ опытов	Материал для исследования	Найдено хрома (в ‰)					
		иодометрически по Дейсу	перманганатн. способ	персульфатным способом	Потенциометрически		
					прямое титрование		Обратное титрование
					объем 100 мл	объем 150 мл	
1	Раствор металлическ. хрома	—	0,06	0,05	0,12	0,10	0,11
		—	0,06	0,06	0,10	0,10	0,12
		—	0,06	0,05	0,10	0,11	0,10
2		0,20	0,16	0,14	0,21	0,21	0,19
		0,20	0,16	0,16	0,21	0,21	0,20
		0,20	0,16	0,16	0,21	0,21	0,19
3		2,01	1,90	2,02	2,00	1,98	1,98
		2,00	1,90	2,02	1,98	1,99	1,97
		2,00	1,92	2,02	1,99	1,99	1,98
4	Образец стали № 12799	1,15	1,09	1,12	—	1,17	1,14
		1,17	1,11	1,12	—	1,18	1,14
		1,17	1,11	1,11	—	1,18	1,16

Из этой таблицы видно, что при перманганатном способе получаются пониженные результаты; цветной серебряно-персульфатный способ при малых количествах хрома, благодаря

обратному титрованию избытка соли Мора перманганатом, также имеет тенденцию к понижению результатов, и только при более высоком содержании хрома получаются более точные результаты.

В тех случаях, когда исследуемый материал, кроме хрома, содержит и ванадий, последний в условиях анализа хрома окисляется до ванадиевой кислоты и титруется солью Мора вместе с хромом, давая сумму хрома и ванадия. Для определения хрома в этом случае нужно вычесть содержание ванадия, оттитрованного из отдельной навески описанным выше модифицированным способом, установив соотношение между растворами соли Мора для хрома и ванадия.

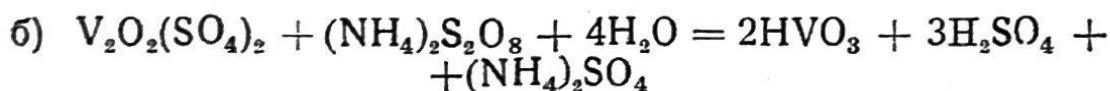
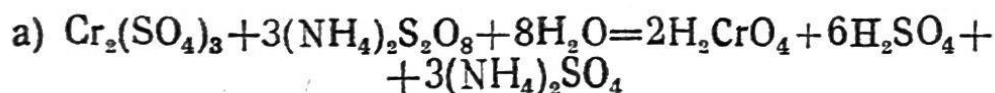
ИНСТРУКЦИЯ

для определения хрома в сталях

Сущность метода. Хром (и ванадий) в сернокислом растворе в присутствии катализатора азотнокислого серебра окисляется надсернокислым аммонием в хромовую (и ванадиевую) кислоту. Избыток надсернокислого аммония разрушается кипячением. Хром (и ванадий) потенциометрически титруется сернокислой закисью железа.

Реакции:

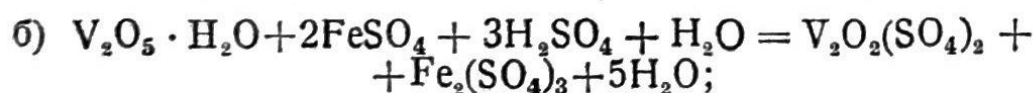
1) Окисление хрома и ванадия надсернокислым аммонием



2) Восстановление хрома и ванадия сернокислой закисью железа:



или



или

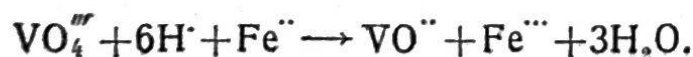


Схема потенциометрической системы. Платиновый электрод через высокоомное сопротивление соединяется с плюсом элемента; минус элемента соединяется с минусом индикаторного прибора; плюс индикаторного прибора соединяется с вольфрамовым электродом (см. фиг. 27).

Реактивы:

- 1) Серная кислота (1 : 5).
- 2) Азотная кислота уд. в. 1,4.

- 3) 1,7-проц. раствор азотнокислого серебра.
- 4) 30-проц. раствор надсернокислого аммония.
- 5) 5-проц. раствор хлористого натрия.
- 6) Раствор двойной сернокислой соли закиси железа и аммония (соли Мора): 19 г соли Мора и 49 мл серной кислоты ($D=1,65$) разбавить до 1 л водой.

Титр раствора соли Мора по хрому устанавливается потенциометрически по раствору бихромата калия.

7) Смесь Рейнгарда в капельнице.

8) Фосфорная кислота уд. в. 1,1.

9) Раствор бихромата калия для установки титра соли Мора: 1,4195 г гарантированной свежеперекристаллизованной и высушенной при 130°C соли растворить в воде и разбавить точно до 500 мл в мерной колбе.

1 мл такого раствора соответствует 0,1% хрома и 0,295% ванадия.

Установка титра раствора соли Мора: при помощи бюретки взять 10 мл бихромата, 5 мл фосфорной кислоты уд. в. 1,1, прилить 100 мл воды, включить в цепь и титровать потенциометрически раствором соли Мора.

П о р я д о к а н а л и з а с т а л и. 0,5 г стружки в широком стакане на 400 мл растворить в 30 мл горячей серной кислоты (1:5). По растворении разбавить 50 мл горячей воды, и кипящий раствор окислить осторожно каплями азотной кислоты ($D=1,4$), на что обычно требуется от 3 до 35 капель, в зависимости от сорта стали. Сильное вскипание раствора в момент окисления карбидов укажет на достаточное количество введенной азотной кислоты. Окраска раствора из темной переходит в темнозеленую. При дальнейшем кипячении для удаления окислов азота цвет раствора переходит в светлозеленый. Небольшой осадок вольфрама работе не мешает. Прибавить еще 50 мл горячей воды, затем 10 мл раствора азотнокислого серебра, одну каплю смеси Рейнгарда и 10 мл раствора надсернокислого аммония. Нагреть до окрашивания раствора в малиновый цвет и кипятить для разрушения избытка персульфата (появление пузырьков). Прилить 5 мл раствора хлористого натра, нагреть 2—3 минуты, охладить до комнатной температуры, включить в цепь и титровать потенциометрически раствором соли Мора. Конец титрования — решительное движение стрелки индикаторного прибора без возврата в сторону первоначального положения.

О с о б ы е з а м е ч а н и я

При растворении стружки необходимо наблюдать за полным разрушением карбидов хрома. Чем быстрее производить растворение, тем легче распадаются карбиды. Поэтому для экспресс-анализа рекомендуется растворять стружку в горячей кислоте.

ИНСТРУКЦИЯ

для определения хрома в ферро-хроме

Для определения хрома в ферро-хроме мы предпочли воспользоваться также методом прямого потенциометрического ти-

трования раствором соли Мора, так как для больших количеств хрома по этому способу получаются более устойчивые результаты. Правда, Эппли и Восбург¹ указали, что потенциометрическое титрование хромовой кислоты сернокислой закисью железа является до некоторой степени эмпирическим и что конец титрования подвержен влиянию кислотности раствора и концентрации хромовой кислоты. Однако, при соблюдении условий в отношении кислотности, они получили постоянные результаты. При определении хрома в ферро-хроме мы пользовались навесками в 0,2 г (так же, как и при определении железа), при чем после растворения необходимо раствор упарить, не доводя однако до выпадения солей, а затем окислить азотной кислотой ($D=1,4$). При соблюдении этих условий получаются хорошие результаты.

Р а с т в о р ы р е а к т и в о в:

- 1) Серная кислота ($D=1,84$).
- 2) Фосфорная кислота ($D=1,1$).
- 3) 5-проц. раствор хлористого натрия, химически чистого.
- 4) 1,7-проц. раствор азотнокислого серебра.
- 5) Надсернокислый аммоний кристаллический.
- 6) Смесь Рейнгарда в капельнице.
- 7) Раствор соли Мора для титрования хрома: 100 г соли Мора и 263 мл серной кислоты ($D=1,65$) разбавить до 1 л водой.
- 8) Раствор бихромата калия для установки титра соли Мора: 4,9033 г химически чистой перекристаллизованной соли растворить в мерной колбе в 1 л воды. 1 мл такого раствора соответствует 0,1734% хрома.

- 9) Азотная кислота ($D=1,4$).

Р е а к т и в ы:

- 1) Раствор соли Мора: 120 г соли Мора растворить в 1 л воды, содержащей 200 мл серной кислоты ($D=1,65$).

- 2) Раствор бихромата калия для установки титра раствора соли Мора: 14,72 г химически чистой соли растворить в мерной колбе в 1 л воды.

1 мл такого раствора соответствует 0,01 г хромового ангидрида.

П о р я д о к а н а л и з а. 0,2 г тонко измельченного и просеянного порошка ферро-хрома поместить в стакан на 400—500 мл, прилить 100 мл воды и 40 мл серной кислоты ($D=1,84$). Стакан накрыть часовым стеклом и поставить на плиту для растворения. Раствор упаривают, избегая выпадения солей, и окисляют азотной кислотой ($D=1,4$), приливая пипеткой, кипятят до удаления окислов азота, охлаждают раствор и осторожно прибавляют 150 мл горячей воды, 25 мл раствора азотнокислого серебра, одну каплю смеси Рейнгарда и нагревают до 70—80°C, не допуская кипячения. После подогревания осторожно прибавляют порциями кристаллического надсернокислого аммония в количестве 6—8 г и кипятят 20 минут. Если надсернокислого аммония прибавлено вполне достаточно и соблюдены условия окисления хрома в отношении кислотности, то появление исчезающе-

¹ Eppley a. Vosburg, J. Am. Ch. Soc., 44, 1922.

го малинового окрашивания от марганцевой кислоты укажем на полноту окисления хрома. После прилить 5 мл 5-проц. раствора хлористого натрия и кипятить 5 минут. Следует избегать более длительного кипячения раствора для избежания частичного восстановления хрома.

Раствор охладить и титровать потенциометрически раствором соли Мора. Решительное движение стрелки укажет на конец титрования. Сделав отсчет числа миллилитров соли Мора, пошедших на титрование, и умножив его на 5 и титр раствора для хрома, находим содержание хрома.

О с о б ы е з а м е ч а н и я.

1) Приготовление пробы ферро-хрома должно быть особо тщательное: порошок ферро-хрома должен быть возможно более однородным.

2) После каждого титрования электроды нужно споласкивать водой, подкисленной серной кислотой, и затем чистой водой. После работы электроды оставлять погруженными в стакан с чистой водой.

ИНСТРУКЦИЯ

для определения хромового ангидрида в хромовых ваннах

П о р я д о к о п р е д е л е н и я. Пипеткой из ванны берется определенный объем испытуемого раствора (например, при концентрации хромового ангидрида 350 г на литр берется 20 мл). Этот объем переводится в мерную колбу на 500 мл, доводится до метки водой и отсюда пипеткой берется 25 мл (что соответствует 1 мл раствора из ванны) в стакан на 400 мл, разбавляется водой до 150 мл, приливается 5 мл фосфорной кислоты ($D=1,1$), включается в цепь и титруется потенциометрически стандартным раствором соли Мора.

П о р я д о к в ы ч и с л е н и я. Предположим, что на титрование 25 мл раствора бихромата пошло 26 мл раствора соли Мора. В этом случае 1 мл раствора соли Мора соответствует 0,009615 г CrO_3 . Если теперь из ванны взято $\frac{20 \cdot 25}{500}$ мл, и на титрование этого количества пошло 34 мл раствора соли Мора, то в 1 л ванны содержится $\frac{20 \cdot 25 \cdot 0,009615 \cdot 1000 \cdot 34}{500} = 326,9$ г CrO_3 .

5) Определение хрома в глицериновой смеси

Для понижения коррозионных свойств глицериновых жидкостей в качестве пассиваторов иногда вводятся едкий натрий и хромовокислый калий. В присутствии глицерина, в слабощелочном растворе хромовокислый калий, хотя и медленно, но постепенно восстанавливается до трехвалентного состояния. Вместе с этим, очевидно, изменяются и его пассивирующие свойства.

Для установления роли хромовокислого калия в качестве

пассиватора и влияния скорости восстановления шестивалентного хрома на коррозионные свойства жидкости возникла потребность в достаточно надежной и простой методике определения хрома в своеобразных условиях такой жидкости. Ни один из существующих способов для определения хрома не оказался пригодным для этой цели.

Мы изучили возможность применения в этом случае потенциометрического титрования некомпенсационным методом, используя биметаллическую систему платина — вольфрам с милливольтметром в качестве индикаторного прибора, которая применена нами для определения хрома в сталях.

В первую очередь мы изучили условие титрования общего хрома в жидкости. Вторая, более трудная часть задачи состояла в изучении условий определения в жидкости остаточного шестивалентного хрома.

Определение общего содержания хрома в присутствии глицерина. При введении различных количеств хромовокислого калия в слабощелочной среде в присутствии глицерина начинается частичное восстановление шестивалентного хрома. Таким образом, в готовой жидкости мы имеем сумму различных валентностей хрома. Для данного случая мы нашли, что наиболее удобный способ определения общего содержания хрома будет заключаться в окислении хрома и глицерина в кислой среде надсернокислым аммонием, после чего уже не трудно будет оттитровать шестивалентный хром каким-либо восстановителем. В качестве последнего мы применили раствор соли Мора.

Для исследования были приготовлены слабощелочные смеси глицерина и воды, куда вводился хромовокислый калий. Для анализа брались точные навески приготовленной смеси и прибавлялось по 1—2 капли смеси Рейнгарда, чтобы легче было установить полноту окисления глицерина и хрома. Окисление надсернокислым аммонием в серноокислой среде идет в следующем порядке: сначала окисляется глицерин, затем хром и, наконец, марганец. Появление малинового окрашивания служит признаком полного окисления хрома и глицерина. Для лучшего окисления удобнее пользоваться кристаллическим надсернокислым аммонием.

Потенциометрическое титрование некомпенсационным методом с применением системы платина — вольфрам шло вполне удовлетворительно. При достижении точки эквивалентности имеет место резкое изменение потенциала, что весьма отчетливо сигнализируется движением стрелки индикаторного прибора.

Определение шестивалентного хрома в присутствии глицерина. Задача определения остаточного шестивалентного хрома в присутствии глицерина представляет значительно большие трудности, чем определение общего хрома. Наиболее простым и быстрым способом является титрование восстановителем в кислой среде. Однако необходимо отметить, что уже в момент прибавления кислоты к слабощелочному раствору смеси глицерина и хромовокислого калия начинается восстановление шестивалентного хрома глицерином. Правда, этот процесс идет сравнительно

медленно, поэтому при известных условиях можно быстро оттитровать шестивалентный хром раствором сернокислой закиси железа.

Мы установили, что эта задача вполне разрешима при потенциометрическом титровании некомпенсационным методом с той же системой электродов (платина — вольфрам), если серную кислоту прибавлять непосредственно перед самым титрованием доводя до минимума промежутков времени между этими операциями. Сходимость результатов, получаемых при параллельных определениях, указывает на возможность применения этого способа для определения остаточного шестивалентного хрома.

ИНСТРУКЦИЯ

для определения хрома в присутствии глицерина

Схема потенциометрической системы. Платиновый электрод через высокоомное сопротивление соединяется с плюсом двух параллельно включенных элементов, минус элементов соединяется с милливольтметром, плюс милливольтметра — с вольфрамовым электродом.

Р а с т в о р ы р е а к т и в о в:

- 1) Серная кислота (1 : 5).
- 2) Азотнокислое серебро, 1,7-проц. раствор.
- 3) Надсернокислый аммоний кристаллический.
- 4) Пятипроцентный раствор химически чистого хлористого натрия.

5) Раствор двойной сернокислой соли закиси железа и аммония (соли Мора): 600 г соли Мора растворить в 2,5 л воды и 250 мл серной кислоты ($D=1,65$), отфильтровать и добавить 9,5 л воды и 1350 мл серной кислоты ($D=1,65$). Титр раствора соли Мора устанавливается потенциометрическим по бихромату калия.

6) Раствор сернокислого марганца — смесь Рейнгарда в капельнице.

7) Раствор бихромата калия для установки титра: 1,4195 г свежеперекристаллизованной и высушенной при 130°C соли растворить в воде и разбавить точно до 500 мл в мерной колбе.

1 мл такого раствора соответствует 0,001 г хрома.

П о р я д о к а н а л и з а д л я о п р е д е л е н и я о б щ е г о с о д е р ж а н и я х р о м а. Точная навеска (около 2 г) исследуемой жидкости смывается 40 мл воды в стакан емкостью на 300—400 мл, подкисляется 20 мл серной кислоты (1 : 5), накрывается часовым стеклом и осторожно подогревается при температуре 60°C (не выше). Раствор вначале желтого цвета, по мере подогревания переходит в зеленый и, наконец, в голубой. После прилить 1—2 капли смеси Рейнгарда, 20 мл раствора азотнокислого серебра и прибавлять кристаллический персульфат аммония до появления малинового окрашивания.

Персульфата аммония для этого требуется около 30 г. Вначале окисляется глицерин, затем хром и, наконец, марганец, введенный для контроля окисления. В момент окисления хрома

реакция идет очень бурно, а поэтому порции надсернистого аммония нужно уменьшить, чтобы избежать выбрасывания раствора из стакана.

По наступлении полного окисления к раствору добавить 20 мл горячей воды и дать кипеть 2 минуты, затем прибавить 5 мл раствора хлористого натрия и кипятить вторично 5 минут. После этого раствор охладить и титровать потенциометрически раствором соли Мора. Резкий скачок стрелки индикаторного прибора в правую сторону характеризует конец реакции восстановления всего хрома.

Пример вычисления. Навеска испытуемой жидкости равна 2 г, на титрование пошло 5,4 мл раствора соли Мора, титр которого в процентах хрома составляет 0,1754. Отсюда общее содержание хрома равно

$$\frac{5,4 \cdot 0,1754}{2} = 0,47 \%$$

Порядок анализа для определения шестивалентного хрома. Аппаратура и система электродов — та же самая, что и при определении общего хрома. Точная навеска (около 5 г) испытуемой жидкости смывается 70 мл воды в стакан емкостью на 300—400 мл и включается в цепь для потенциометрического титрования. К моменту титрования прибавляется 30 мл серной кислоты (1 : 5) и быстро титруется раствором соли Мора. Отчетливый скачок вправо стрелки гальванометра характеризует конец титрования.

Пример вычисления. Навеска испытуемой жидкости равна 5 г, на титрование пошло 7,5 мл раствора соли Мора, титр которого равен 0,1754% хрома. Отсюда содержание шестивалентного хрома равно:

$$\frac{7,5 \cdot 0,1754}{5} = 0,26 \%$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
I. Основные принципы потенциометрических титрований	5
1. Основные понятия	6
2. Типы реакций при потенциометрических титрованиях	19
II. Методика и аппаратура для потенциометрических титрований	20
1. Методы определения конечной точки титрования	—
2. Аппаратура для потенциометрических титрований	24
III. Применение методов потенциометрических титрований	38
1. Реакции нейтрализации	—
2. Реакции осаждения	42
1) Определение хлоридов	—
3. Реакции комплексообразования	46
1) Определение никеля в сталях, бронзах и других сплавах	—
4. Реакция окисления—восстановления	53
1) Определение марганца в вольфрамowych сталях	54
2) Определение ванадия в высоколегированных сталях, чугунах, ферросплавах и шлаках	60
3) Определение железа в ферро-хроме	67
4) Определение хрома в сталях, ферросплавах, шлаках, ваннах для хромирования	69
5) Определение хрома в глицериновой смеси	74